ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland. Band XLVIII.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik. Band XLV.*

Von

Rudolph Brandes, Philipp Lorenz Geiger

und

Justus Liebig.

(Mit 1 Steintafel.)

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

Inhaltsanzeige des X. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zweite Abtheilung.

Pharmaceutische Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Toxikologie.

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie

Dritte Abtheilung.

Arzneiformeln.

ANNALEN DER PHARMACIE.

X. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber einige Stickstoff-Verbindungen

von

Justus Liebig.

Die nachfolgende Abhandlung umfaſst eine Reihe von neuen Verbindungen, deren Entstehung eben so sonderbar und merkwürdig ist als ihr Verhalten und ihre Eigenschaften. Diese Verbindungen enthalten die Elemente der organischen Körper; sie haben in Beziehung auf ihre Veränderungen und Zersetzungen mit keiner Klasse eine gröſsere Aehnlichkeit als mit der Klasse der thierischen Substanzen.

Die Untersuchung und Beschreibung fertig gebildeter organischer Verbindungen, so wichtig sie auch an und für sich ist, kann über die Gesetze, nach welchen Veränderungen und Zersetzungen in der organischen Natur vor sich gehen, wenig Aufschluſs geben; wir müssen hauptsächlich diese Verwandlungen zu erforschen suchen und in dieser Beziehung kann in der organischen Chemie nur der analytische Weg zum Ziele führen.

Wir sind in diesem Theile der Chemie noch weit von dem scharf begrenzten Standpunkte der anorganischen ent-

fernt; jeder neue Körper findet in letzterer seinen Platz, seine Entdeckung ist die Geschichte seiner Verbindungen. Mit der einfachen Thatsache von der Natur des Broms kannte man alle Verbindungen die es einging. Aber auch die organischen Körper, so mannichfaltig sie seyn mögen, stehen zu einander ebenfalls in festen und begrenzten Beziehungen, sie sind Glieder einer und derselben Kette, von welcher wir bis jetzt nur hier und da eine kleine Strecke verfolgen konnten. Jede neue Beobachtung, jeder neue Versuch, welche Anomalien er auch darbieten mag, gibt aber immer neue Anhaltpunkte zur Entwickelung dieses Zusammenhanges ab. Das Oxamid, früher eine isolirt stehende Thatsache, ist zu einem Glied in einer consequenten Reihe von Erscheinungen geworden; die Zersetzung einiger Salze auf trocknem Wege hat über die trockne Destillation ganz befriedigende Aufschlüsse gegeben. Auf diese Weise werden nach und nach alle Erscheinungen in den Verbindungen und Verhältnissen der organischen Körper ihre Erklärung, jeder von diesen Körpern wird seinen Platz in dem Systeme finden.

Der Weg zu organischen Untersuchungen kann kein anderer als der analytische seyn; nur die Elementaranalyse kann dem Gange Sicherheit, kann den Folgerungen und Schlüssen Festigkeit geben. Ich will keineswegs dem Werth der qualitativen Untersuchung entgegentreten, allein diese vermehrt die Masse unserer Kenntnisse, ohne ihrem Gehalt das Geringste zuzusetzen; sie unterstützt unbestimmte Beobachtungen und läfst uns über das wahre Verhalten in Ungewifsheit. Wir können durch Behandlung einer organischen Materie, der Galle z. B., mit den verschiedenartigsten Agentien eine Reihe von Körpern abscheiden, deren Anzahl und Eigenschaften mit der Natur der Substanzen, aus denen sie hervorgegangen sind, in augenscheinlichem Widerspruche stehen. Die Analyse allein kann hier entscheiden, welche

von diesen Körpern Erzeugnisse der Stoffe sind, die man darauf einwirken liefs; sie beweist mit unumstöfslicher Gewifsheit, auf welche Weise Veränderungen vor sich gegangen sind und welche Körper daran Antheil genommen haben.

Unsere Einsicht in die geheimnifsvollen Processe der Ernährung etc. des thierischen Organismus wird eine ganz andere Bedeutung gewinnen, wenn, anstatt uns zu begnügen die in den verschiedensten Organen vorkommenden Stoffe in zahlreiche andere Verbindungen zu zerlegen, Verbindungen deren Eigenschaften uns nichts lehren, wenn wir, ohne auf diese Eigenschaften Rücksicht zu nehmen, ihren Veränderungen und Verwandlungen, Schritt vor Schritt durch die Elementaranalyse folgen. Indem wir auf diese Weise von einem Ringe zum andern gelangen, nähern wir uns ohne Zweifel dem Punkte immer mehr, von welchem die Kette ausgeht, so unendlich weit er auch entfernt seyn mag, allein wir nähern uns.

Wir wissen dafs der Sauerstoff der Luft zu dem Blute bei dem Athmungsprocesse in einer bestimmten Beziehung steht, wir weisen die Veränderungen nach, welche die Luft erleidet und beobachten die Erscheinungen, die in der Lunge vor sich gehen: wenn es aber der Chemie nicht gelingt, in dem thierischen Körper alle Veränderungen in den Organen und den damit in Wechselwirkung kommenden Stoffen zu verfolgen und Einsicht in dieselben zu erlangen, so lohnt es sich nicht der Mühe sich damit zu beschäftigen; soviel halte ich für gewifs: der Weg den man zeither eingeschlagen hat, zersplittert die Kräfte ohne reellen Gewinn zu bringen.

In den Versuchen, welche ich jetzt beschreiben will, habe ich die Veränderungen zu verfolgen gesucht, welchen ein ternär zusammengesetzter Körper unter gewissen Umständen unterliegt; ich habe diese Veränderungen rein analytisch behandelt, und in vielen andern Beziehungen wird man des-

halb die Versuche sehr unvollkommen finden. Dieser Körper ist das Schwefelcyan.

Die thierischen und vegetabilischen Körper sind ebenfalls ternär zusammengesetzte Atome und wenn man auch unter diesen bis jetzt keine gefunden hat, die mit den folgenden in einer bestimmten Beziehung stehen, so ist auf der andern Seite vollkommen gewifs, dafs die Modificationen und Zersetzungen, die sie durch die gewöhnlichen Reagentien erfahren, auf dieselbe oder auf eine ähnliche Art vor sich gehen.

Wenn man durch eine Auflösung von Schwefelcyankalium einen Strom Chlorgas leitet, oder statt dessen mit verdünnter Salpetersäure kocht, so schlägt sich ein hochgelber pulvriger Körper nieder, dessen Zusammensetzung mit der des Radikals der Schwefelblausäure identisch ist; ich habe ihn deshalb in einer früheren Arbeit als Schwefelcyan betrachtet.

In trocknem Zustande erhitzt zerlegt sich dieses Schwefelcyan; man erhält eine beträchtliche Menge Schwefel und Schwefelkohlenstoff und es bleibt eine citronengelbe pulvrige Substanz zurück, welche den Ausgangspunkt der folgenden Versuche bildet.

Dieser Körper ist schon vor mir von Berzelius bei Destillation des Schwefelcyanquecksilbers beobachtet worden; er bemerkte die Feuerbeständigkeit desselben, indem er fand, dafs er weniger flüchtig sey als Zinnober.

Das Schwefelcyanquecksilber liefert die nämlichen Produkte wie das Schwefelcyan, nur dafs man, anstatt Schwefel, Schwefelquecksilber erhält. Es ist klar, da sonst kein anderes Produkt bei diesen Zersetzungen als Schwefel, Schwefelkohlenstoff und der gelbe Körper erhalten wird, dafs letzterer reicher an Stickstoff seyn mufs als das Cyan, indem ein Theil seines Kohlenstoffs mit Schwefel verbunden weggeht.

In der That enthält dieser Körper, nachdem er bis zum Rothglühen erhitzt worden, keinen Schwefel; er ist im Wasser und allen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich und wird davon nicht verändert.

Einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher grünes Bouteillenglas weich wird, zerlegt er sich in reines Cyangas und Stickgas und zwar werden von 4 Vol. des Gasgemenges 3 Vol. durch Kali absorbirt, während reines Stickgas zurückbleibt.

Wird er vermittelst Kupferoxyd verbrannt, so erhält man Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs = 3 : 2.

Ueber seine Zusammensetzung kann man darnach nicht zweifelhaft seyn; der Art ihrer Bildung nach enthält diese Substanz nur Stickstoff und Kohlenstoff.

				in 100:
6 At.	Kohlenstoff	458,622	—	39,36
8 „	Stickstoff	708,144	—	60,64
		1166,766		

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Schwefelcyan erklärt sich leicht; von 4 At. Schwefelcyan = 8C + 8N + 8S gehen 2 Atome Schwefelkohlenstoff = 2C + 4S und 4 At. Schwefel (4 S) hinweg und es bleibt aller Stickstoff in Verbindung mit 6 Kohlenstoff zurück.

Wenn man diesen Körper, den ich *Melon* nennen will, in trocknem Chlorgas erhitzt, so entsteht eine weifse flüchtige Verbindung von starkem, die Augen heftig ergreifendem Geruch. Dieselbe Substanz scheint sich zu bilden, wenn man 2 Theile Quecksilberchlorid mit 1 Theil Schwefelcyankalium zusammen erhitzt; bei einer schwachen Erwärmung wirken beide unter Schmelzung heftig auf einander; es entsteht ein starkes Aufblähen unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff.

Mit Kalium erhitzt verbindet sich das Melon damit unter Feuererscheinung; es entsteht eine leicht schmelzbare durch-

sichtige Masse; sie ist in Wasser auflöslich, die Auflösung besitzt einen bittermandelartigen Geschmack, enthält aber keine Spur kleesaurer oder einer Cyanverbindung, sie bringt in Metallsalzen Niederschläge, welche aber keine Aehnlichkeit mit Cyanverbindungen haben. Die Auflösung selbst wird bei Zusatz von Säuren zerlegt und es wird ein weifser Körper in voluminösen Flocken niedergeschlagen, der in einem Ueberschusse von Alkali leicht löslich ist.

Bei Verbindung des Melons mit Kalium bemerkt man einen schwachen Ammoniakgeruch, dessen Entstehung ohne Zweifel von dem Wasserstoff einer kleinen Quantität Steinöl herrührt, von dem das Kalium nicht befreit werden kann.

Wie die eben erwähnten Eigenschaften zeigen, besitzt das Melon mit keiner Klasse von Körpern eine gröfsere Aehnlichkeit als mit der Klasse, die wir Radikale nennen.

Ich habe gesucht mir gröfsere Mengen dieser Substanz durch Zerlegung von Schwefelcyankalium mittelst Chlor auf trocknem Wege zu verschaffen. Die Produkte dieser Zersetzung sind aus einer frühern Arbeit (Pogg. Annalen B. 91 S. 445) schon bekannt. Wenn man Schwefelcyankalium in trocknem Chlorgas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht bei einem gewissen Zeitpunkte eine heftige Zersetzung vor sich; es erhebt sich ein dicker rother Dampf, der sich in rothen nicht krystallinischen Blättchen an die Wände der Retorte anlegt; dabei erzeugt sich Chlorschwefel und das von Serullas entdeckte, bei gewöhnlicher Temperatur feste Chlorcyan.

Bei gelindem Erwärmen in Chlorgas, besonders wenn die Wärme nicht über den Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums getrieben wird, destillirt im Anfang Chlorschwefel begleitet von einer andern Verbindung ab und zuletzt bemerkt man Chlorcyan, das sich im Halse der Retorte in langen Nadeln anlegt.

Der Rückstand in der Retorte hinterläfst, nachdem man das entstandene Chlorkalium durch Waschen entfernt hat, eine hellgelbe, in trocknem Zustande leichte und pulvrige Substanz, die nach dem Glühen in ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften mit dem Melon identisch ist.

Mit Aetzkalilauge erhitzt löst sich das Melon langsam und unter beständiger Ammoniakentwickelung auf; noch während dem Kochen, reichlicher beim Erkalten, sieht man in der Flüssigkeit eine Menge langer, seidenartiger, durchsichtiger Krystalle entstehen, zu welchen zuletzt die ganze Masse erstarrt. Wie die Entwickelung von Ammoniak schon andeutet, mufs die Substanz welche hier mit dem Kali eine Verbindung eingegangen ist, weniger Stickstoff enthalten als das Melon selbst; sie kann keine Oxydationsstufe desselben seyn. In Salpetersäure löst sich das Melon ebenfalls auf; man bemerkt beim Kochen ein beständiges Aufbrausen, ohne Entwickelung von Salpetergas oder nur einer geringen Menge. Aus der sehr sauern Flüssigkeit, welche Ammoniak enthält, krystallisirt in langen Nadeln eine besondere Säure, auf deren nähere Untersuchung, sowie auf die des vorhergehenden Kalisalzes, ich später zurückkommen werde.

Zur Darstellung von möglichen Verbindungen des Melons mit Wasserstoff oder Sauerstoff gaben diese Wege keine Hoffnung; ich habe durch directe Zersetzung der Schwefelblausäure diesem Zweck näher zu kommen gesucht.

Es ist bekannt, dafs durch Destillation des Schwefelcyankaliums mit Schwefelsäure ein Theil der abgeschiedenen Schwefelblausäure zerlegt wird; man bemerkt dafs das Destillat Schwefelwasserstoff und Blausäure enthält, und im Rückstande findet man ein anderes Produkt, einen hellgelben pulverigen Körper, der zum Theil in Wasser oder in sauren und alkalischen Flüssigkeiten auflöslich ist. Mit der Säure findet man ferner Ammoniak verbunden. Gewöhnlich

schreibt man diese Zersetzung einer Reaction der Bestandtheile der Schwefelblausäure auf die Schwefelsäure zu, allein welche Säure man auch nehmen mag, Phosphorsäure, Kleesäure oder Salzsäure, man bemerkt stets daſs ein Theil der Schwefelblausäure auf dieselbe Weise sich zersetzt. Um diese Säure ganz rein zu haben, gibt es beiläufig bemerkt keine andere Methode als die von Berzelius, nach welcher Schwefelcyansilber durch Schwefelwasserstoffsäure oder sehr verdünnte Salzsäure zerlegt wird. Obgleich mich diese Zersetzung meinem Zwecke, nämlich eine Wasserstoffverbindung unter ihren Produkten zu finden, nicht näher gebracht hat, so will ich sie doch mit einigen Worten beschreiben.

Wenn man in einer tubulirten Retorte, welche mit einem Kühlapparate verbunden ist, Schwefelcyankalium schmilzt und getrocknetes salzsaures Gas darüber leitet, so wird dieses Salz mit groſser Heftigkeit zerlegt. Wöhler hat schon gefunden, daſs die Schwefelblausäure in freiem Zustande für sich nicht bestehen kann; sie zerlegt sich gröſstentheils in eine feste Substanz, welche den Hals der Retorte mit einer dicken Masse überzieht; sie ist dunkelroth, scharlachroth, rothgelb und stellenweise hochgelb gefärbt. Es entwickelt sich bei dieser Zersetzung kein permanentes Gas. Leitet man das überschüssige salzsaure Gas, ohne es abzukühlen in Wasser, so erwärmt sich letzteres wie gewöhnlich, aber man sieht bei einer gewissen Temperatur ein förmliches Aufwallen, wie in einer siedenden Flüssigkeit entstehen. Wird das Gas hingegen stark abgekühlt und das Wasser kalt gehalten, so sieht man darin Schwefelkohlenstoff in groſsen klaren Tropfen niederfallen. Das Aufwallen in dem erwärmten Wasser wird allein durch die Verflüchtigung dieses Körpers veranlaſst. Das vorgeschlagene Wasser wird von aufgenommener Salzsäure sehr sauer; es enthält Spuren eines krystallinischen gelben Körpers und liefert beim Abdampfen kry-

stallisirten Salmiak. Während der ganzen Operation bemerkt man einen starken Geruch nach Blausäure

Die feste rothe Masse, die sich in dem Retortenhalse absetzt, verbreitet an feuchter Luft saure Dämpfe, welche Eisensalze röthen; sie ist in Weingeist vollkommen löslich, die Auflösung ist roth, reagirt nicht sauer und besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Durch diese Eigenschaft, die wie es scheint von einer Zersetzung begleitet ist, unterscheidet sich diese Substanz wesentlich von dem gelben pulverförmigen Schwefelcyan, welches vom Alkohol nicht aufgenommen wird.

Aber auch in Wasser ist dieses Produkt auflöslich; beim Kochen wird davon eine beträchtliche Menge aufgenommen indem das Wasser sehr sauer wird. Bei dem ersten Erhitzen entsteht in dem Wasser ein Aufbrausen wie von Entwickelung einer gasförmigen Substanz, welches so lange anhält, als die Auflösung dauert; was hier weggeht ist kein Gas sondern Schwefelkohlenstoff, der selbst dann zum Vorschein kommt, wenn die feste Substanz zur Vertreibung des mechanisch anhangenden Schwefelkohlenstoffs vorher erhitzt worden war.

Beim Erkalten der rothgelb gefärbten Auflösung, welche auf Eisensalze die bekannte Färbung der Schwefelblausäure hervorbringt, schlägt sich ein rothgelber pulvriger Körper nieder, der ausgewaschen nicht auf Pflanzenfarben reagirt; er löst sich in heifsem Wasser leicht auf und kann unverändert daraus wieder erhalten werden. Diese Auflösung fällt salpetersaures Silber in gelben dicken Flocken, die in der Flüssigkeit erhitzt, schwarz oder schwarzgrün werden, während sich ein Gas entwickelt.

Darnach besitzt dieser Körper Aehnlichkeit mit dem von Wöhler entdeckten Schwefelwasserstoffcyan, allein letzteres ist in Wasser bei weitem weniger leicht löslich und seine

Zersetzung mit Silbersalzen ist ungleich rascher, jedenfalls scheint die Zusammensetzung beider ähnlich zu seyn.

Da dieser Körper Schwefel in beträchtlicher Menge enthält, und ich kein Produkt wahrnehmen konnte, was auf eine supponirte Wasserstoffverbindung des Melons schliefsen liefs, so habe ich mich damit nicht weiter beschäftigt.

Ein anderer Weg, nämlich die trockne Dest. von schwefelblausaurem Ammoniak oder Schwefelcyanammonium, hat mich von meinen ursprünglichen Versuchen ganz abgeführt; ich hatte gehofft, unter den Produkten der Zerlegung dieses Salzes eine Melonwasserstoffsäure verbunden mit Ammoniak zu finden; das Hauptprodukt derselben ist aber ein neuer Körper, durch dessen Behandlung mit Alkalien und Säuren eine Reihe neuer Verbindungen entsteht, die ich jetzt beschreiben will.

Verhalten des Schwefelcyanammoniums bei der trocknen Destillation.

Die Darstellung des Schwefelcyanammoniums in trocknem Zustande ist seiner Zerfliefslichkeit wegen mit Schwierigkeiten verknüpft, und da ein Gemenge von Schwefelcyankalium mit Salmiak durchaus das nämliche Resultat gibt, so ist bei allen folgenden Versuchen, wo von der Destillation dieses Salzes die Rede ist, ein Gemenge von 2 Theilen Salmiak mit 1 Theil Schwefelcyankalium verstanden.

Dieses Salz ist, beiläufig bemerkt, genau zusammengesetzt wie Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; man wird die Aehnlichkeit beider Formeln in die Augen fallend finden:

Harnstoff . . . . . . $2C + 4N + 8H + 2O$
Schwefelcyanammonium $2C + 4N + 8H + 2S$

Schon bei einer Temperatur, welche den Siedpunkt des Wassers um einige Grade übersteigt, zerlegt sich dieses

Salz und diese Zersetzung ist um so vollständiger, je weniger man sich beeilt die Temperatur zu steigern.

Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickelt sich eine beträchtliche Menge Ammoniakgas; nach einiger Zeit bemerkt man Schwefelkohlenstoff und man sieht in dem Halse der Retorte eine Menge Krystalle von Schwefelammonium.

Die Quantität des Ammoniaks ist so beträchtlich, daſs aller Schwefelkohlenstoff als Gas diesem beigemengt bleibt und sich nicht verdichtet; wenn man aber die Ausgangsröhre des Kühlapparates, den man mit der Retorte verbunden hat, in Wasser leitet, so sieht man mit jeder Gasblase Ammoniak, die sich verdichtet, einen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu Boden fallen. Man wird es nicht ohne Vortheil finden, letzteren bei dieser Zersetzung zu sammeln, denn man erhält davon beinahe den vierten Theil vom Gewicht des angewendeten Schwefelcyankaliums.

Während des ganzen Verlaufs der Destillation entwickelt sich kein beständiges Gas, das Schwefelcyanammonium zerlegt sich gänzlich in Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und in einen neuen Körper, welcher mit Chlorkalium und überschüssigem Salmiak gemengt in der Retorte zurückbleibt.

Der Rückstand ist weiſsgrau; durch anhaltendes Waschen wird er von den beigemengten Salzen vollkommen befreit. In diesem Zustande ist er in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich; er enthält keinen Schwefel unter seinen Bestandtheilen, aber häufig ist ihm Schwefel mechanisch beigemengt, wenn das zu seiner Darstellung angewendete Schwefelcyankalium zu stark geschmolzen worden war, in welchem Falle sich etwas Schwefelleber bildet. Dieser Schwefel läſst sich aber als gelbes schweres Pulver durch bloſses Schlemmen scheiden.

Dieser Körper den ich *Melam* *) nennen will, wird bei starker Hitze zersetzt; es entwickelt sich Ammoniak, ein geringer krystallinischer Sublimat und es bleibt ein gelber Rückstand, der beim Glühen in Cyan und Stickgas zerfällt. Nur so lange erhitzt bis er gelb geworden ist, gibt dieser gelbe Rückstand mit Kali gekocht das nämliche krystallinische Kalisalz, was ich beim Melon erwähnt habe.

Durch dieses Verhalten wird es ersichtlich, dafs das Melam in dem Zustande, in welchem es nach der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums zurückbleibt, zur Analyse nicht anwendbar ist, weil stets eine Portion davon, besonders an den Stellen der Retorte, die dem Feuer am nächsten waren, die nämliche Veränderung erlitten hat.

Aus dem Grunde nun, um die Zersetzung des Melams durch die Hitze möglichst zu verhüten, habe ich eine viel gröfsere Menge Salmiak damit gemengt, als der Rechnung nach nöthig gewesen wäre. Den Salmiak, den man seiner zähen Beschaffenheit wegen nicht gut in ein feines Pulver verwandeln kann, erhält man leicht in dieser Beschaffenheit, wenn man eine heifse concentrirte Lösung dieses Salzes in eine Flasche bringt und bis zum Erkalten heftig schüttelt.

Das Melam wird von einer mäfsig concentrirten Kalilauge beim Kochen aufgelöst und nach und nach völlig zersetzt. Wenn aber die Flüssigkeit, noch ehe alles Melam verschwunden ist, filtrirt wird, so schlägt sich daraus ein weifses schweres körniges Pulver nieder, welches diesen Körper in reinem Zustande darstellt; durch fortgesetztes Ko-

---

*) Ich enthalte mich, Gründe für die Namen anzuführen, denen man in dieser Abhandlung begegnet; sie sind, wenn man will, aus der Luft gegriffen, was den Zweck genau so gut erfüllt, als wären sie von der Farbe oder einer Eigenschaft abgeleitet.

chen würde es ebenfalls verschwunden seyn. Diesen Niederschlag aus der heifsen alkalischen Auflösung habe ich benutzt, um seine Zusammensetzung auszumitteln.

In Hinsicht auf alle Analysen der folgenden Körper, habe ich zu bemerken, dafs die Methode des Herrn Gay-Lussac zur Bestimmung des Stickstoffs vollkommen ausreichend gewesen ist. Durch Anwendung von sehr fein zertheiltem metallischem Kupfer bei sehr langsam vorschreitender Verbrennung, konnte die Bildung des Salpetergases vollkommen vermieden werden. Bei der Verbrennung habe ich ferner das Verfahren der Hrn. Dumas u. Pelletier, um alle Luft aus dem Apparate auszutreiben, sehr zweckmäfsig gefunden. Nachdem nämlich das Kupferoxyd vor dem Gemisch in völliges Glühen gebracht worden war, erhitzte man das Gemisch in dem hintern verschlossenen Ende der Verbrennungsröhre, eine Länge von 1½ bis 2 Zoll zuerst bis zum Glühen. Das Gas was sich hierbei entwickelte und das alle atmosphärische Luft des Apparates vor sich hertrieb, wurde nicht aufgefangen. Die Verbrennung wurde alsdann wie gewöhnlich fortgesetzt. Die hinreichend scharfen Controlen, die ich bei diesen Körpern anzuwenden vermochte, liefsen mir keinen Zweifel, dafs alle übrigen weniger einfachen Wege überflüssig waren.

Durch die qualitative Analyse des bei der Verbrennung des Melams mit Kupferoxyd erhaltenen Gasgemisches wurde Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältnifs = 11 : 12 erhalten. Das Atomverhältnifs des Kohlenstoffs zum Stickstoff ist mithin = 6 : 11;

Es wurden ferner erhalten:

I.	0,618 Grm. Substanz	0,680 Kohlensäure u.	0,224 Wasser
II.	0,639 — —	0,706 — —	0,222 —

Dies gibt für 100 Th. folgende Verhältnisse:

	I.	II.
Kohlenstoff	30,4249	30,5501
Wasserstoff	4,0275	3,8601
Stickstoff	65,5475	65,5898

Seine theoretische Zusammensetzung darnach berechnet ist:

				in 100 Th.
C_6	=	458,622	—	30,8116
N_{11}	=	973,698	—	65,4160
H_9	=	56,158	—	3,7724
		1488,478		

Seiner Darstellung nach kann das Melam, aufser Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, keinen andern Bestandtheil enthalten, auch ohne das relative Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure auszumitteln, erhält man die nämliche Zusammensetzung, wenn nach der Bestimmung des Wassers und Kohlenstoffs, der Stickstoff als Complement der verbrannten Menge der Substanz genommen wird.

Eine qualitative Analyse des bei der Destillation von Schwefelcyanammonium zurückbleibenden unreineren Körpers, von dem oberen Theile des Gemisches genommen, gab in Volumtheilen:

$N + CO_2$	—	N
99	—	48
92	—	43,5
101	—	49

$$N : C = 5,5 : 6$$

also genau dasselbe Verhältnifs wie im reinen Melam, so dafs man über die Identität beider nicht zweifelhaft seyn kann.

Die Zusammensetzung $C_6\ N_{11}\ H_9$ erklärt die Bildung des Melams aus dem Schwefelcyanammonium vollkommen; aus 4 Atomen des letzteren $C_8\ N_{16}\ H_{32}\ S_8$ erhält man folgende Produkte:

	C	N	H	S
1 At. Melam	6 C +	11 N +	9 H	
2 » Schwefelkohlenstoff	2 C	-		+ 4 S
5 „ Ammoniak		5 N +	15 H	
4 » Schwefelwasserstoff		+	8 H	+ 4 S
	8 C +	16 N +	32 H	+ 8 S

Man hat in allen Versuchen von Melam und Schwefelkohlenstoff sehr nahe die Quantität erhalten, welche die Formel, der Rechnung nach, anzeigt.

Die Zersetzung des Melams durch Säuren ist sehr sonderbar. Wenn man diesen Körper mit concentrirter Salpetersäure (1,413) kocht, bis völlige Auflösung erfolgt ist, so erhält man nach dem Erkalten eine Menge durchsichtiger Krystalle, welche alle Eigenschaften einer Säure besitzen. Diese Krystalle haben, aus Säuren krystallisirt, dieselbe Form wie die wasserfreie Cyanursäure, und aus Wasser krystallisirt die Krystallform der wasserhaltigen. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält denselben Gehalt an Krystallwasser, und bildet die nämlichen Salze wie die Cyanursäure; diese Salze so wie die Säure selbst haben ferner die nämliche Zusammensetzung, es ist mit einem Wort ganz reine Cyanursäure.

Bei dieser Zersetzung, bei welcher durch keine andere Säure das nämliche Produkt hervorgebracht wird, bemerkt man keine Entwickelung von Salpetergas; man findet aber in der Salpetersäure eine beträchtliche Menge Ammoniak und aus dieser Ammoniakbildung erklärt sich die Entstehung der Cyanursäure vollkommen.

1 Atom Melam C_6 N_{11} H_9 gibt 5 Atom Stickstoff ab, welche mit 15 At. Wasserstoff 5 Atom Ammoniak bilden. Zu den 9 Atomen Wasserstoff, welche in der Substanz enthalten sind, treten mithin noch 6 Atome, welche nur das Wasser der Salpetersäure liefern kann, aber der Sauerstoff,

der mit diesen 6 Atomen Wasserstoff zu Wasser verbunden war, vereinigt mit den 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Stickstoff (= 6 At. Cyan), bildet 3 Atome Cyansäure, die durch weitere Aufnahme von 3 Atomen Wasser 2 At. Cyanursäure (= $C_3\ N_3\ H_3\ O_3$) bilden.

2 At. Cyanursäure	=	6 C +	6 N +	6 H +	6 O
+ 5 At. Ammoniak			5 N +	15 H	
		6 C +	11 N +	21 H +	6 O

enthalten die Elemente von

1 At. Melam	=	6 C +	11 N +	9 H	
+ 6 At. Wasser	=			+ 12 H +	6 O
		6 C +	11 N +	21 H +	6 O

Mit Kalihydrat *geschmolzen* verhält sich das Melam genau wie gegen Salpetersäure, nur dafs hierbei nicht cyanursaures Kali sondern cyansaures entsteht. Die Masse bläht sich heftig auf, liefert eine grofse Menge Ammoniak und zuletzt bleibt, wenn man genug Melam zugesetzt hat, vollkommen neutrales cyansaures Kali, welches leicht und ohne Schäumen schmilzt, und nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse erstarrt.

Das rohe unreine Melam, so wie es die Destillation des Schwefelcyanammoniums liefert, würde ein sehr gutes Mittel abgeben um sich leicht und schnell grofse Mengen cyansaures Kali darzustellen; wir lernen aber noch einige Körper kennen, die sich für diesen Zweck noch besser eignen.

Wenn man Melam, oder was für diesen Zweck das nämliche ist, den rohen Körper mit Salzsäure kocht, so löst er sich vollständig auf, die Auflösung enthält Ammoniak und einen neuen Körper, auf dessen Untersuchung ich zurückkommen werde. Verdünnte Schwefelsäure verhält sich wie Salsäure, allein concentrirte Schwefelsäure erzeugt neben Ammoniak ein anderes Produkt, sehr ähnlich dem vorher-

gehenden, aber in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten von ihm verschieden.

Man wird es wie ich glaube bemerkenswerth finden, dafs hier ein und derselbe Körper mit drei verschiedenen Säuren, ohne davon etwas aufzunehmen, drei verschiedene Produkte liefert; bei organischen Verbindungen bemerkt man dieselbe Erscheinung, ohne dafs sie sich aber bei allen so leicht verfolgen läfst.

Kocht man Melam mit einer mäfsig starken Kalilauge, bis dafs es völlig verschwunden ist und dampft die klare Auflösung ab, so sieht man bei einem gewissen Punkte glänzende Blättchen in der Flüssigkeit entstehen, deren Menge beträchtlich zunimmt, wenn man sie jetzt erkalten läfst.

Die über diesen Krystallen stehende Flüssigkeit enthält davon kaum noch Spuren; sie gibt mit Säuren neutralisirt oder mit Salmiak ocer kohlensaurem Ammoniak versetzt, einen dicken weifsen aufgequollenen Niederschlag, einen neuen Körper, identisch, wie wir sehen werden, mit dem der durch Behandlung des Melams mit Salzsäure entsteht.

Dampft man die Lauge weiter ab, ohne sie zu neutralisiren oder mit Salmiak zu versetzen, so bilden sich darin lange feine Nadeln; es ist das nämliche Kalisalz, welches durch Behandlung des Melons oder des bis zum Gelbwerden erhitzten Melams mit Kali gebildet wird. Dieses Kalisalz ist kein Zersetzungsprodukt des Melams, denn es bildet sich nur dann, wenn man den rohen Körper genommen hat; es entsteht von derjenigen Portion desselben, welche durch die Hitze bei seiner Darstellung in die gelbe Substanz verwandelt worden war, neben Ammoniak, was sich während des ganzen Verlaufs der Auflösung entwickelt.

Der eben erwähnte krystallinische Körper, den ich *Melamin* nennen will, ist eine wirkliche Basis, ähnlich den

organischen Basen, die erste, deren Bildung und Entstehung sich leicht bis zu ihrem Ursprunge verfolgen läfst.

Melamin.

Zur Darstellung dieser Substanz nimmt man den ausgewaschenen Rückstand der Destillation von 2 Pfund Salmiak mit 1 Pfund Schwefelcyankalium, übergiefst ihn mit einer Auflösung von 2 Unzen geschmolzenem Kalihydrat in 3 bis 4 Pfund Wasser und erhält das Ganze beim Sieden, oder nahe bei dieser Temperatur, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Nach 3 Tagen ist die Auflösung meistens vollendet.

Während dem Kochen verwandelt sich die Farbe des rohen Körpers in eine weifsgelbliche, die Flüssigkeit wird wie Milch und ihre Consistenz vermehrt sich, von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdampfte Wasser durch Hinzugiefsen einer Kalilauge von derselben Stärke. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, wird sie filtrirt und die Lauge bei gelinder Wärme abgedampft, bis man in derselben glänzende Blättchen bemerkt. Man läfst sie nun langsam erkalten, wäscht die gebildeten Krystalle mit Wasser mehrmals ab und reinigt sie vollständig durch mehrmaliges Krystallisiren.

Das Melamin erhält man auf diese Weise vollkommen rein und in ziemlich grofsen farblosen Krystallen, welche einen sehr starken Glasglanz besitzen.

Die Krystalle sind Rhombenoktaëder, bei welchen die Winkel in 2 Kanten, die man als Endkanten betrachten kann, 75° 6′ und 115° 4′ betragen. Die angegebenen Winkel sind nicht für sehr genau zu halten, da die Beschaffenheit der Flächen keine genaue Messungen erlaubte. Die Krystalle sind spaltbar parallel den geraden Abstumpfungen der schärfern Seitenecken; die Spaltungsflächen sind glänzend, aber unterbrochen, die Krystalle weifs und wenig durchscheinend. An der Luft sind sie unveränderlich

und enthalten kein Krystallwasser. In kaltem Wasser ist das Melamin schwer, in kochendem leichter auflöslich; von Aether und Alkohol wird es nicht aufgenommen. In der Wärme verknistern die Krystalle und schmelzen zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerer Hitze zieht sich die geschmolzene Substanz an den Wänden der Röhre herauf, ohne zu sublimiren; wenn ein Theil davon auf eine glühende Stelle des Glases herabfliefst, so wird es zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und es bleibt ein citronengelber Rückstand, der beim Glühen, indem er völlig verschwindet, Cyan und Stickgas liefert.

Das Melamin verbindet sich mit allen Säuren und bildet damit wohl charakterisirte Salze, die ohne Ausnahme eine schwach saure Reaction besitzen; es bildet aber basische Doppelsalze, die vollkommen neutral sind. Aus diesem Grunde gehen dem Melamin und den Melaminsalzen die gewöhnlichen Reaktionen der Basen, auf Pflanzenfarben ab. Erhitzt man es mit Salmiakauflösung, so wird Ammoniak ausgetrieben, indem es sich mit der Salzsäure vereinigt, schwefelsaure, salpetersaure, Kupferoxyd-, Zink-, Eisen-, Mangansalze etc. werden von einer wässrigen Auflösung des Melamins zersetzt, indem die Oxyde niedergeschlagen werden; meistens verbindet es sich mit einer Portion der Säure und dem Oxyd zu einem basischen Doppelsalze. Ueber die Klasse, in welche dieser Körper gehört, kann man nach diesem Verhalten nicht ungewifs seyn.

Das Melamin enthält keinen Sauerstoff; mit Kalium zusammengeschmolzen entsteht unter Feuerscheinung und Ammoniakentwickelung ein schmelzbares im Wasser auflösliches Salz, welches alle Eigenschaften der Verbindung zeigt, die durch Melon (C_6 N_8) u. Kalium unter denselben Umständen gebildet wird. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht cyanur-

saures Kali und ebenfalls, wenn Melamin im Ueberschufs genommen wird, Melonkalium. In der qualitativen Analyse gab das Melamin ein Gasgemenge, welches Stickstoff und Kohlensäure in folgenden Volumverhältnissen enthielt:

$CO_2 + N$		N
127	—	64
83	—	41,5
97	—	49
307		154,5

Dies sind genau gleiche Volumina Stickgas und Kohlensäure. Die Kenntnifs des relativen Atomverhältnisses im Stickstoff und Kohlenstoffgehalte des Melamins gibt, nach Ausmittelung des Wasserstoffs, allein schon vollkommne Gewifsheit über seine Zusammensetzung; ich habe in einem besonderen Versuche noch den Kohlenstoff desselben bestimmt.

I. 1,345 Grm. Melamin lieferten 0,581 Grm. Wasser
II. 0,717 » » » 0,314 » » und 0,738 Kohlensäure.

Darnach enthält dieser Körper

I.	II.
	28,4606 Kohlenstoff
4,7997 Wasserstoff	4,8657 Wasserstoff
	66,6736 Stickstoff

Mit Zugrundelegung des aus seiner Verbindung mit Säuren ausgemittelten Atomgewichtes ist die theoretische Zusammensetzung des Melamins folgende:

				in 100:
6 C	=	458,622	—	28,7411
12 N	=	1062,216	—	66,5674
12 H	=	74,877	—	4,6915
		1595,715		

Man wird sogleich bemerken, dafs sich diese Formel durch eine ungleich einfachere, nämlich durch $C_2 N_4 H_4$ ausdrücken läfst; letztere Formel bezeichnet genau die Zu-

sammensetzung eines Cyanamids ähnlich dem Oxamid; unter andern Umständen liefse sich dieser Formel vielleicht der Vorzug geben, allein gegen ihre Richtigkeit spricht sein Mischungsgewicht, so wie es die Analyse der Salze gibt und die Existenz eines wirklichen, aus Chlorcyan und Ammoniak dargestellten Cyanamids, dessen Eigenschaften mit denen des Melamids keine Aehnlichkeit haben.

Das Melamin wird beim starken Erhitzen mit concentrirter Schwefel- oder Salpetersäure, durch erstere ohne Schwärzung zersetzt; die Säure nimmt Ammoniak auf. Das andere Produkt dieser Zersetzung ist die nämliche Substanz, die durch Einwirkung derselben concentrirten Säuren auf Melam entsteht und die ich früher erwähnt habe.

Verdünnte Säuren haben auf das Melamin keine andere Wirkung als dafs sie sich damit verbinden.

Zu Schwefelsäure besitzt Melamin eine ziemlich starke Verwandschaft; eine sehr geringe Menge freier Schwefelsäure wird in einer Flüssigkeit augenblicklich durch einen häufigen sehr schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag angezeigt, der in heifsem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in feinen kurzen Nadeln krystallisirt.

Salpetersaures Melamin erhält man leicht, wenn man zu einer concentrirten heifsen Lösung von Melamin in Wasser so lange Salpetersäure zusetzt, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer weichen aus langen feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse; das Salz verändert sich nicht an der Luft. — Dieses Salz liefert verbrannt Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs wie 6 : 7; darnach enthält es 14 At. Stickstoff.

Oxalsaures Melamin ist in kaltem Wasser noch schwerlöslicher als das salpetersaure; ich habe dieses Salz einer Analyse unterworfen, es liefert verbrannt Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs = 8 : 6. Neben dem Volumverhält-

nifs dieser beiden Gase, die durch Verbrennung des salpetersauren Melamins erhalten worden sind, gibt diese Bestimmung eine vollkommene Zuverlässigkeit über sein Atomgewicht. In dem oxalsauren Melamin sind zu 6 At. Kohlenstoff der Base 2 Atome durch die Kleesäure hinzugekommen, das ursprüngliche Verhältnifs des Stickstoffs ist hingegen unverändert geblieben; in dem salpetersauren Melamin ist umgekehrt der Stickstoff der Substanz durch 1 Vol. dieses Körpers von der Salpetersäure vergröfsert worden.

0,972 oxalsaures Melamin gaben ferner 0,327 Wasser und 0,985 Kohlensäure.

Dies gibt mit Zugrundelegung der obigen Stickstoffbestimmung in 100:

Kohlenstoff	28,0206
Stickstoff	48,6739
Wasserstoff	3,9379
Sauerstoff	19,5676

woraus sich folgende theoret. Zusammensetzung berechnet:

						in 100:
8	At.	C	=	611,496	—	28,2968
12	»	N	=	1062,216	—	49,1538
14	»	H	=	87,357	—	4,0424
4	»	O	=	400,000	—	18,5070
				2161,069		

oder es besteht aus

$$1 \text{ At. Melamin} = 6C + 12N + 12H = 1595,715$$
$$1 \text{ » Kleesäure} = 2C + 3O = 452,875$$
$$1 \text{ » Wasser} = 2H + 1O = 112,479$$
$$\overline{8C + 12N + 14H + 4O = 2161,069}$$

Essigsaures Melamin ist im Wasser leicht löslich, krystallisirt in breiten biegsamen langen quadratischen Blättern, bei 100° verliert es einen Theil seiner Säure.

Phosphorsaures Melamin ist in heifsem Wasser leicht löslich; beim Erkalten einer mäfsig concentrirten Auflösung erstarrt sie zu einer festen weifsen aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehenden Masse.

Ameisensaures Melamin ist leichtlöslich, krystallisirbar.

Ich habe erwähnt, dafs die Salze der schweren Metalloxyde durch eine Auflösung von Melamin zersetzt werden, indem das niederfallende Oxyd mit einem Theil der Säure und dem Fällungsmittel eine Doppelverbindung eingeht. Wenn man eine heifse Auflösung von Melamin mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht sogleich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt; er läfst sich umkrystallisiren ohne Veränderung; seine Analyse hat die Zusammensetzung der Melaminsalze vollkommen bestätigt.

Das Salz lieferte bei der Verbrennung ein Gasgemenge, welches in 13 Volumtheilen 6 Vol. Kohlensäure und 7 Vol. Stickstoff enthielt also genau wie im salpetersauren Melamin.

Ferner hinterliefsen 0,8315 Grm. — 0,3065 metall. Silber und 1,035 Grm. gaben 0,458 Kohlensäure u. 0,188 Wasser.

Darnach enthält dieses basische Doppelsalz in 100 Th.:

Kohlenstoff	12,2357
Stickstoff	33,0639
Wasserstoff	2,0182
Sauerstoff	13,0940
Silberoxyd	38,5882

Seine theoretische Zusammensetzung darnach berechnet ist:

						in 100:
6	At.	C	=	458,622	—	12,3143
14	»	N	=	1239,252	—	33,2747
12	»	H	=	74,877	—	2,0104
5	»	O	=	500,000	—	13,4253
1	»	Ag O	=	1451,607	—	38,9753
1 Atom			=	3724,358	=	

=

1 At. Melamin	$= 6C + 12N + 12H$		$= 1595{,}715$
1 „ Salpeters.	$= 2N + 5O$		$= 677{,}036$
1 » Silberoxyd	$=$	AgO	$= 1451{,}607$
	$6C + 14N + 12H + 5O + AgO$		$= 3724{,}358$

So wie aus der Analyse des oxalsauren Melamins hervorgeht, enthalten die Salze dieser Base, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, wie die Ammoniaksalze, eine gewisse Menge Wasser; in den basischen Doppelsalzen fehlt aber dieses Wasser und wir sehen es hier durch eine entsprechende Menge eines schweren Metalloxydes vertreten.

Das Verhalten des Melamins bei seiner Zersetzung durch concentrirte Säuren, an die es Ammoniak abgibt, macht wohl die Frage, ob es nicht eine Ammoniakverbindung seyn könne, sehr natürlich; allein es kann aus Ammoniak und dem Körper, der neben Ammoniak hierbei entsteht, nicht wieder zusammengesetzt werden; es bildet sich ferner in einer sehr alkalischen Flüssigkeit, löst sich in einer Kalilauge noch leichter auf wie im Wasser und krystallisirt daraus ohne die geringste Veränderung. Ammoniak, so wie wir diesen Körper kennen, ist mithin nicht darin enthalten.

Ammelin.

Das andere Produkt, welches zugleich mit dem Melamin bei der Auflösung des Melams in kaustischem Alkali erzeugt wird, bleibt in dem Kali aufgelöst; man erhält es daraus leicht durch Sättigen mit einer Säure, wozu man am besten Essigsäure nimmt, weil es von Mineralsäuren im Ueberschufs wieder aufgelöst wird; Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak, Salmiaklösung fällen es ebenfalls aus der alkal. Auflösung.

Man erhält einen sehr voluminösen weifsen, nicht krystallinischen Niederschlag, den man auswäscht und in ver-

dünnte Salpetersäure trägt; sie löst ihn leicht und in Menge auf; die Auflösung gibt, etwas durch Abdampfen concentrirt, nach dem Erkalten grofse lange, farblose oder schwach gelbliche quadratische Säulen, aus denen man den Körper rein gewinnt, wenn man diese Krystalle in Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden, wieder auflöst und mit Aetzammoniak oder kohlensauren Alkalien fällt. Es wird ferner erhalten, wenn man das rohe Melam mit Salzsäure kocht und die Auflösung mit Ammoniak niederschlägt.

Dieser neue Körper, den ich Ammelin nennen will, ist ausgewaschen und trocken blendend weifs, krystallinisch, wenn er mit Ammoniak gefällt wurde, im Wasser, Weingeist und Aether nicht löslich, in fixen ätzenden Alkalien und den meisten Säuren mit Leichtigkeit auflöslich; beim Erhitzen entwickelt er ein krystallinisches Sublimat, Ammoniak; er wird citronengelb und gibt bei weiterem Erhitzen, so wie alle Körper, die ich zeither beschrieben habe, Cyangas und Stickgas, indem er ohne Rückstand verschwindet.

Gegen Säuren spielt dieser Körper die Rolle einer Base, allein seine basischen Eigenschaften sind ungleich weniger scharf ausgedrückt wie beim Melamin; er bildet mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze, allein diese werden beim Uebergiefsen mit reinem Wasser theilweise zersetzt, indem eine saure Verbindung sich auflöst und Ammelin in Gestalt eines weifsen Pulvers zurückbleibt; Ammoniaksalze werden davon beim Kochen nicht zersetzt, aber es bildet mit sehr vielen andern Salzen, basische Doppelsalze, ähnlich den Melamindoppelsalzen.

Beim Verbrennen des Ammelins mit Kupferoxyd erhält man ein Gasgemenge, welches in 11 Volumtheilen 6 Vol. Kohlensäure und 5 Vol. Stickgas enthält.

Zu den folgenden Analysen ist eine Portion Ammelin genommen worden, welche aus der salpetersauren Auflösnng

durch Ammoniak, eine andere, welche durch kohlensaures Natron gefällt worden war. Das durch Ammoniak gefällte Ammelin besitzt einen Seidenglanz, der dem andern abgeht; die Analyse zeigt aber, dafs diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung nicht gesucht werden kann.

I.	0,761 Grm. Ammelin lief.	0,788 Kohlens. u.	0,272 Wasser	
II.	1,223 — — —	1,259 — —	0,437	—
III.	0,604 — — —	0,618 — —	0,216	—

in 100 Theilen:

I.	II.	III.	
28,6317	28,4647	28,2916	Kohlenstoff
55,2617	54,9393	54,6052	Stickstoff
3,9713	3,9701	3,9735	Wasserstoff
12,1351	12,6259	13,1297	Sauerstoff

aus welchen Zahlen folgende Formel hervorgeht:

			in 100:
6 At.	C	= 458,622	28,5532
10 »	N	= 885,180	55,1102
10 »	H	= 62,398	3,8848
2 »	O	= 200,000	12,4517
		1606,200	

Das Ammelin der dritten Analyse war aus rohem Melam durch Auflösen in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak dargestellt. Das salpetersaure Ammelin wird, wie ich erwähnt habe, durch Wasser theilweise zerlegt; die Auflösung ist sauer und gibt beim Abdampfen das nämliche Salz wie vorher, welches beim Uebergiefsen mit Wasser auf dieselbe Art in Ammelin und in saures Salz zerlegt wird. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren mufs man deshalb der Auflösung einige Tropfen Salpetersäure zusetzen. Man kann Ammelin oder salpetersaures Ammelin in concentrirter Salpetersäure auflösen, kochen und abdampfen, ohne dafs der Körper davon verändert wird. Trocken erhitzt zerlegt sich aber das salpe-

tersaure Salz leicht: man erhält Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak oder seine Zersetzungsprodukte Stickoxydul und Wasser, und es bleibt ein weifser Körper zurück, der sich in Säuren wohl leicht auflöst, aber damit keine Salze mehr bildet.

Das salpetersaure Ammelin gibt verbrannt Stickgas und Kohlensäure im Verhältnifs wie 1 : 1;

I. 0,3645 Grm. salpeters. Ammelin gaben 0,107 Wasser und 0,252 Kohlens.

II. 1,770 — — — — 0,501 Wasser und 0,738 Kohlens.

Dies gibt in 100 Theilen

I.	II.	
19,11639	18,9181	Kohlenstoff
44,2755	43,8163	Stickstoff
3;2616	3,1449	Wasserstoff
33,3466	34,1207	Sauerstoff

woraus folgende theoretische Zusammensetzung hervorgeht:

		in 100:
6 At. C =	458,622	19,1435
12 » N =	1062,216	44,3384
12 » H =	74,877	3,1672
8 » O =	800,000	33,3509
	2395,715	

oder

1 At. Ammelin	= 6C + 10N + 10H + 2O =	1606,200
1 » Salpetersäure	= 2N + 5O =	677,036
1 » Wasser	= 2H + 1O =	112,479
	6C + 12N + 12H + 8O =	2395,715

Das salpetersaure Ammelin gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von derselben Beschaffenheit wi das Melamin; er ist weifs, krystallinisch, verliert beim Trocknen kein Wasser, gibt verbrannt Stickgas und Kohlensäure

in dem nämlichen Raumverhältnisse wie das einfache salpetersaure Salz.

0,746 Grm. hinterliefsen 0,259 metallisches Silber
1,211 — — 0,431 — —

0,799 Grm. lieferten 0,127 Wasser und 0,367 Kohlensäure

Das basische Doppelsalz enthält demnach:

12,7016 Kohlenstoff
29,4159 Stickstoff
1,7660 Wasserstoff
17,9865 Sauerstoff
38,1300 Silberoxyd

seine theoretische Zusammensetzung ist darnach berechnet folgende:

				in 100:
6 At.	C	=	458,622	12,2796
12 »	N	=	1062,216	28,4410
10 »	H	=	62,398	1,6707
7 »	O	=	700,000	18,7426
1 »	AgO	=	1451,607	38,8670
			3734,843	

oder

1 At. Ammelin	$6C + 10N + 10H + 2O$	= 1606,200
1 » Salpetersäure	$2N + 5O$	= 677,036
1 » Silberoxyd	$+ AgO$	= 1451,607
	$6C + 14N + 10H + 7O + AgO$	= 3734,843

Nach der Kenntnifs von der Zusammensetzung des Melamins und Ammelins ist es leicht, die Zerlegung des Melams und die Bildung dieser beiden Produkte zu erklären.

Aus 2 At. Melam entstehen unter Zutritt von 2 At. Wasser 1 At. Melamin und 1 At. Ammelin

1 At. Melamin $= 6C + 12N + 12H$
1 » Ammelin $= 6C + 10N + 10H + 2O$

$12C + 22N + 22H + 2O =$

$$= \begin{cases} 2 \text{ At. Melam} = 12\,C + 22\,N + 18\,H \\ 2 \text{ ,, Wasser} = 4\,H + 2\,O \end{cases}$$

$$12\,C + 22\,N + 22\,H + 2\,O$$

Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Ammelin aus Melam, indem 2 Atome Wasser hinzutreten, während 1 Atom Ammoniak von der Säure aufgenommen wird.

	1 At. Melam	$= 6\,C + 11\,N + 9\,H + 2\,O$
	2 » Wasser	$= 4\,H + 2\,O$
		$6\,C + 11\,N + 13\,H + 2\,O$
davon geht ab 1 At. Ammoniak		$1\,N + 3\,H$
und es bleibt 1 At. Ammelin		$6\,C + 10\,N + 10\,H + 2\,O$

Wenn man trocknes Ammelin mit Kalihydrat zusammenschmilzt, so entsteht ein heftiges Aufblähen unter Entwickelunn von Ammoniak und Wasserdampf; nach Beendigung dieser Reaction hat man ein klares leichtflüssiges Salz, welches nach dem Erkalten zu einer weifsen durchscheinenden krystallinischen Masse gesteht. Dieses Salz ist reines cyansaures Kali, ohne die geringste Einmengung irgend eines andern Körpers; es ist ganz neutral, wenn man einen kleinen Ueberschufs von Ammelin dem schmelzenden Kali zugesetzt hatte. Es löst sich mit Leichtigkeit in Wasser auf; diese Auflösung wird durch Zusatz von Säuren auf die bekannte Art zersetzt; beim Abdampfen entwickelt sie Ammoniak und hinterläfst kohlensaures Kali. Zu allem Ueberflufs habe ich das Kalisalz in Weingeist umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt und in dem erhaltenen weifsen Niederschlage das Silber bestimmt.

0,822 Grm. dieses trockenen Silbersalzes hinterliefsen 0,592 Silber: darnach ist seine Zusammensetzung identisch mit dem cyansauren Silberoxyd.

Die Bildung der Cyansäure aus dem Ammelin beim Schmelzen mit Kali erklärt sich leicht. Beim Zutritt von 1 Atom Wasser entstehen aus 1 Atom Ammelin 3 Atome Cyansäure und 4 At. Ammoniak

		C		N		H		O
1 At. Ammelin	=	6C	+	10N	+	10H	+	2O
1 » Wasser	=				+	2H	+	1O
		6C	+	10N	+	12H	+	3O
dav. gehen ab 4 At. Ammoniak	=			4N	+	12H		
bleiben mithin 3 At. Cyansäure	=	6C	+	6N	+			3O

Ammelid.

Wenn man Ammelin oder Melam in concentr. Schwefelsäure auflöst und die Auflösung mit Weingeist vermischt, so wird daraus ein dicker weifser Niederschlag erhalten, welcher durch Waschen mit Wasser vollständig von aller Säure befreit werden kann. In der Schwefelsäure findet man Ammoniak. Man erhält denselben Körper, wenn man salpetersaures Ammelin bis zu dem Puncte erhitzt, wo die weiche breiartige Masse wieder fest wird.

Er wird ferner gebildet, wenn man Melamin in concentrirte Salpetersäure bringt und damit bis zur Auflösung kocht.

Kocht man den rohen Körper (unreines Melam) mit verdünnter Schwefelsäure, so löst er sich gröfstentheils auf, die Auflösung liefert gelinde abgedampft krystallisirtes schwefelsaures Ammelin, welches bei weiterem Abdampfen und Kochen wieder unter Bildung des neuen Körpers zersetzt wird.

Aus einer von den oben erwähnten Auflösungen kann man diese Verbindung mit kohlensauren Alkalien oder mit Weingeist niederschlagen; in seinen physischen Eigenschaften läfst er sich von dem vorhergehenden nicht unterscheiden; er ist weifs, pulverförmig etc., aber er besitzt keine basischen Eigenschaften mehr; er löst sich zwar leicht in

Säuren auf und man erhält, hauptsächlich aus der salpetersauren Auflösung, bei dem Abkühlen Krystalle, allein diesen wird durch Weingeist und Wasser die Säure vollständig entzogen. Seine Zusammensetzung ist ferner von der des Ammelins verschieden.

Mit Kupferoxyd verbrannt liefert er Kohlensäure und Stickgas im Volumverhältnifs = 6 : 4,5, im Atomverhältnifs mithin = 6 : 9; es wurde ferner erhalten:

I. aus 0,8496 Grm. Ammelid, dargestellt vermittelst Melamin und Salpetersäure 0,848 Grm. Kohlensäure und 0,274 Wasser;

II. 0,584 Ammelid, erhalten aus Melam mit Schwefelsäure, lieferten 0,580 Kohlensäure und 0,190 Wasser;

III. 0,4915 Ammelid, durch Zersetzung von salpetersaurem Ammelin erhalten, gaben 0,490 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

I.	II.	III.	
27,5985	27,4613	27,5661	Kohlenstoff
47,9431	47,7024	47,8845	Stickstoff
3,5833	3,6149	3,6396	Wasserstoff
20,8761	21,2214	20,9098	Sauerstoff

Darnach berechnet ist seine theoretische Zusammensetzung folgende:

			in 100:
6 At.	C	= 458,622	28,4444
9 »	N	= 706,662	49,4102
9 »	H	= 57,058	8,5388
3 »	O	= 300,000	18,6066
		1612,342	

Die Bildung des Ammelids aus Ammelin durch Schwefelsäure geschieht darnach, indem die Säure unter Mitwirkung von 1 Atom Wasser 1 Atom Ammoniak erzeugt, mit dem sie sich verbindet.

$$
\begin{array}{lcl}
1 \text{ At. Ammelin} & = & 6C + 10N + 10H + 2O \\
1 \text{ » Wasser} & = & 2H + 1O \\
\hline
 & & 6C + 10N + 12H + 3O \\
\text{davon ab 1 Atom Ammoniak} & = & 1N + 3H \\
\hline
\text{bleibt 1 Atom Ammelid} & = & 6C + 9N + 9H + 3O
\end{array}
$$

Die Bildung des Ammelids aus Melam und Melamin geschieht auf eine ähnliche Art; man wird sie sich leicht erklären können.

Die obige Formel, wenn sie vereinfacht wird, läſst sich mit einigen bekannten Verbindungen in Beziehungen bringen; durch C_2 N_3 H_3 O ausgedrückt repräsentirt sie ein wasserleeres saures cyansaures Ammoniak, nämlich Harnstoff, der seinen ganzen Wassergehalt und die Hälfte seines Ammoniaks verloren. Diese Vorstellungsweise besteht freilich nur in der Formel; wenn übrigens dieser Körper mit Kalihydrat geschmolzen wird, so erhält man cyansaures Kali und Ammoniak, ohne daſs das Wasser des Kalihydrats zur Bildung der Cyansäure, so wie bei dem Ammelin mitwirkt.

Man bemerkt in den verschiedenen Verwandlungen des Melamins, daſs seine basischen Eigenschaften abnehmen, im Verhältniſs wie es sich mit Sauerstoff verbindet; wir sehen in den vegetabilischen Basen etwas Aehnliches: Narcotin, Solanin und andere, deren basische Eigenschaften sehr wenig hervorstechend ausgedrückt sind, zeichnen sich, verglichen mit den andern stärkeren Basen, durch einen groſsen Sauerstoffgehalt aus.

Cyanylsäure.

Wenn man den gelben pulverigen Körper, welcher nach der Zersetzung von Schwefelcyankalium mit Chlor auf trockenem Wege mit Chlorkalium gemengt zurückbleibt, mit Wasser auswäscht und alsdann mit Salpeter-

säure kocht, so löst er sich nach und nach auf, und aus der klaren Auflösung erhält man nach dem Erkalten lange, farblose, durchsichtige Krystalle, welche diese Säure in reinem Zustande darstellen. Es sind geschobene 4seitige Prismen von 95° 36′, die an den Enden mit einer Zuschärfung von 83° 24′ begrenzt sind, so dafs also eine Zuschärfungsfläche mit einer Seitenfläche einen Winkel von 123° 35′ bildet. Die Krystalle sind parallel der geraden Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante sehr vollkommen spaltbar, die Spaltungsflächen sind vollkommen glatt und glänzend, die Krystallflächen dagegen wohl glatt, geben aber durch Spiegelung keine scharf begränzten Bilder, so dafs die angegebenen Winkel auch nur als Annäherungen an die wahren Werthe betrachtet werden können. Da nun der Zuschärfungswinkel des Endes nach den angegebenen Messungen von dem scharfen Seitenkantenwinkel (84° 24′) nur um 1° abweicht, die gemessenen Winkel selbst aber nicht für sehr genau gehalten werden können, so könnte es wohl seyn, dafs der Unterschied in den Winkeln nur durch Messungsfehler entstanden, beide Winkel also gleich, und die Krystalle Quadratoktaëder wären, zumal da auch die Krystalle zuweilen so erscheinen, wenn die Zuschärfungsflächen des obern und untern Endes so weit zusammenrücken, dafs sie sich berühren. — Welche Ansicht die richtige ist werden Messungen, die an bessern Krystallen angestellt sind, lehren.

Um die Zersetzung des Schwefelcyankaliums zu beschleunigen, habe ich es vortheilhaft gefunden, das doppelte Gewicht feingeriebenes Kochsalz damit zu mengen, wodurch dem Chlor eine gröfsere Oberfläche dargeboten wird. Man mufs vermeiden, das Schwefelcyankalium zum Schmelzen zu bringen, weil in diesem Falle die Zersetzung unvollständig und die Reaction sehr stürmisch ist. Es ist gut die Retorte

mit dem Gemische anfänglich in ein Bad von Chlorcalcium zu setzen, und erst gegen Ende starkes Feuer zu geben.

Im Anfang der Operation destillirt Chlorschwefel ab, zuletzt, wenn die Hitze bis zum Glühen des Bodens der Retorte getrieben wird, setzen sich im Halse lange Nadeln von Chlorcyan an.

Der gelbe Rückstand wird ausgewaschen und, feucht oder trocken, mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure übergossen. Anfangs entwickelt sich hierbei salpetrige Säure, die ohne Zweifel durch Oxydation von Schwefel gebildet wird, der dem gelben Körper anhängt. Bei fortgesetztem Kochen bemerkt man stets ein Aufbrausen; hat man concentrirte Salpetersäure genommen, so löst sich nach und nach alles auf, indem der Körper immer heller gelb und zuletzt weifs wird; bei verdünnter Salpetersäure verwandelt er sich in weifse perlmutterglänzende Schuppen; diese lösen sich ebenfalls vollständig auf, wenn man mehr Wasser hinzugiefst.

Die Krystalle, die man nach dem Erkalten der sauren Auflösung gewonnen hat, werden mit Wasser so lange ausgewaschen, bis alle Säure entfernt ist; man löst sie alsdann in reinem Wasser auf und läfst dies langsam erkalten.

Man erhält nun die neue Säure in breiten Blättern, welche einen starken Metall oder Perlmutterglanz besitzen; sie ist in kaltem Wasser auflöslicher als die Cyanursäure, so dafs man durch Abdampfen der Mutterlauge eine neue Quantität gewinnt; sie enthält Krystallwasser, was sie an warmer Luft leicht und vollständig verliert.

Trocken erhitzt liefert sie dieselben Produkte welche man von der Destillation der Cyanursäure kennt, nämlich Cyansäurehydrat, dafs sich sogleich in den bekannten weifsen Körper, in die sogenannte unlösliche Cyanursäure verwandelt.

Die Analyse hat ferner bewiesen, dafs sie mit Cyanursäure einerlei procentische Zusammensetzung hat; die krystallisirte Cyanylsäure verliert beim Trocknen 21 p. C. Krystallwasser, genau dieselbe Menge, welche die wasserhaltige Cyanursäure enthält. Sie liefert mit Kupferoxyd verbrannt ein Gasgemenge, worin in 3 Volum 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff enthalten ist.

Zur Bestimmung des Mischungsgewichts der Säure wurde eine Portion mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Der weifse aufgequollene Niederschlag war vollkommen trocken, pulverig, nicht krystallinisch;

0,933 dieses cyanyls. Silberoxyds gaben 0,545 Chlorsilber

0,582 — — — hinterliefsen nach dem Glühen 0,264 glänzend weifses metallisches Silber.

Nach der ersten Analyse ist das Atomgewicht der Säure 1620,07, nach der andern 1626,0.

Das Atomgewicht der Cyanursäure ist 813,585; man wird bemerken, dafs das Mischungsgewicht der neuen Säure genau das Doppelte ist.

I. 0,370 Grm. getrocknete Säure gaben ferner 0,381 Kohlensäure und 0,085 Wasser;

II. 0,7995 cyanylsaures Silberoxyd lieferten 0,093 Wasser und 0,447 Kohlensäure.

Die Säure besteht mithin in 100 Th.:

I.	II.	
28,479	29,03	Kohlenstoff
2,543	2,44	Wasserstoff
32,732	32,86	Stickstoff
36,246	35,67	Sauerstoff

Mit Zugrundelegung des aus dem Silbersalz ausgemittelten Atomgewichtes berechnet sich darnach folgende theoretische Zusammensetzung:

			in 100:
6 At. C	=	458,622	28,1854
6 » H	=	37,438	2,3008
6 » N	=	531,108	32,6401
6 » O	=	600,000	36,8746
1 Atom Cyanylsäure	=	1627,1688	

Der gelbe Körper, woraus die Cyanylsäure besteht, ist eine Verbindung von 6 C + 8 N. Bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht daraus Cyanylsäure, und man findet in der Salpetersäure eine gewisse Menge Ammoniak; letzteres ist gebildet worden aus einem Theile Stickstoff der Substanz und aus Wasserstoff aus dem Wasser der Salpetersäure. In einem Atom des gelben Körpers = 6 C + 8 N und 6 Atomen Wasser = 6 O + 12 H haben wir aber genau die Elemente von neutralem wasserfreiem cyanylsaurem Ammoniak = 1 At. Cyanylsäure 6 C + 6 N + 6 H + 6 O

2 » Ammoniak 2 N + 6 H

6 C + 8 N + 12 H + 6 O

Wenn sich auch ein Theil des gelben Körpers mit Salpetersäure gänzlich zersetzt, was wahrscheinlich ist, denn man erhält weniger Säure als man sonst erhalten müſste, so kann man kaum daran zweifeln, daſs bei derjenigen Portion welche Cyanylsäure liefert, die Zersetzung nach der angegebenen Formel vor sich geht, obgleich man hiernach nicht einsieht, warum nur Salpetersäure und keine andere zu ihrer Bildung Veranlassung gibt.

Die vollkommene Gleichheit in den Eigenschaften der Cyanylsäure und Cyanursäure gibt der Vermuthung Raum, daſs sie beide vielleicht nur der Einmengung einer fremden

Substanz ihr so sehr verschiedenes Ansehen verdanken. Dagegen läfst sich nicht viel sagen; man hat diese Meinung einst bei allen isomeren Verbindungen gehabt. Ich glaube übrigens, dafs die Analyse eine bemerkbare Einmengung nicht verborgen gehalten hätte, denn die geringen Abweichungen, die man von der theoretischen Zusammensetzung bemerkt, sind die gewöhnlichen Beobachtungsfehler.

Die eine Säure, die Cyanylsäure, wird übrigens sehr häufig in die andere verwandelt; löst man sie in concentrirter Schwefelsäure auf, setzt Wasser zu und krystallisirt die niederfallende Säure in Wasser um, so hat sie ihr perlmutterglänzendes Ansehen und ihre erste Form gänzlich verloren; sie ist in Cyanursäure verwandelt. Meistens erhält man bei der Darstellung beide Säuren zugleich, aber sie lassen sich ihrer ungleichen Löslichkeit wegen leicht von einander trennen. Zuerst krystallisirt Cyanursäure; giefst man nun die Flüssigkeit von den Krystallen ab, sobald perlmutterglänzende Blättchen erscheinen, so erstarrt diese nach dem völligen Erkalten beinahe gänzlich zu einer grofsblättrigen sehr glänzenden Masse, die sich ohne Veränderung wieder auflösen und umkrystallisiren läfst.

Ammoniak kann die Cyanylsäure nicht enthalten, Kalk zeigt es wenigstens nicht an; auch habe ich vergebens versucht, durch Verbindungen von Cyanursäure mit Ammoniak in den verschiedensten Verhältnissen eine Substanz, ähnlich der Cyanylsäure, hervorzubringen. Alle cyanyl- und cyanursaure Salze werden übrigens zerlegt, wenn sie aus sauren Flüssigkeiten krystallisiren, die Base bleibt mit der Säure verbunden zurück und die Krystalle, die man erhält, sind reine Cyanursäure oder Cyanylsäure, wenigstens verhalten sich auf diese Weise die Salze, welche diese Säuren mit den Alkalien und alkalischen Erden bilden. Da nun die Cyanylsäure bei ihrer Darstellung aus einer sehr sauren Flüssigkeit,

meistens aus concentrirter Salpetersäure krystallisirt, so kann sie keine beigemengte Base enthalten. Auf das Atomgewicht der Cyanylsäure läfst sich kein entscheidendes Gewicht legen, denn bei der Fällung von salpetersaurem Silberoxyd vermittelst cyanylsauren Kalis, habe ich einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung wie das cyanursaure Silberoxyd erhalten, so dafs es scheint, als ob auch Alkalien die Verwandlung der Cyanylsäure in Cyanursäure bewirken könnten.

Ich mufs es andern Chemikern überlassen, über diese Frage zu entscheiden; jedenfalls ist die Bildung der Cyanursäure unter den gegebenen Umständen merkwürdig genug. Aufserdem dafs dieser Weg die Cyanursäure bequemer und leichter liefert wie der Harnstoff, scheint er, wie ich glaube, zu beweisen, dafs die Entstehung einer und derselben Substanz nicht immer an die Existenz eines eigenthümlichen Radikals gebunden ist, sondern dafs es dazu nur besonderer Umstände bedarf, die ihrer Bildung nicht hinderlich sind.

Chlorcyan.

Bei der Zerlegung von Schwefelcyankalium durch Chlorgas auf trocknem Wege, geht neben Chlorschwefel Chlorcyan über, welches sich gegen Ende des Versuchs, wenn das Feuer verstärkt wird, in dem Halse der Retorte in langen durchsichtigen Nadeln anlegt; in dem Chlorschwefel findet sich eine zweite Portion von diesem Körper aufgelöst; im Ganzen erhält man etwa 4 — 5 p. C. des angewendeten Schwefelcyankaliums.

Man weifs, dafs die Bildung der Cyanursäure aus dem Chlorcyan, nach den Thatsachen die man darüber kennt, ganz räthselhaft ist. Die Zusammensetzung desselben ist der einzige Schatten, der die Cyanursäure von ihrem Ursprunge an umgeben hat; eine zahlreiche Menge von Versuchen ist dadurch veranlafst worden, ohne dafs er bis jetzt ganz be-

seitigt worden wäre. Mit um so gröfserer Begierde habe ich die Gelegenheit, die mir durch eine ziemliche Portion Chlorcyan dargeboten war, benutzt, um einige analytische Versuche damit anzustellen.

Der Zusammenhang ist, wie man sehen wird, sehr einfach und auch dieses Beispiel zeigt, dafs die anscheinenden Verwickelungen in der Natur lediglich in den Unvollkommenheiten unserer Beobachtungen liegen.

So wie man das Chlorcyan nach dem beschriebenen Verfahren erhält, ist es mit etwas Chlorschwefel umgeben, den man leicht und vollkommen entfernt, wenn man es in einem Gefäfse nochmals sublimirt, durch welches fortwährend trokkenes Chlorgas geleitet wird.

Man bekommt es auf diese Weise in sehr weifsen glänzenden Blättern und Nadeln, die einen ganz entschiedenen Geruch nach Exkrementen von Mäusen besitzen. Seinen Schmelz- und Siedpunkt habe ich nicht bestimmt; beide schienen mir aber von dem was der Entdecker dieses Körpers darüber bekannt gemacht hat, durchaus nicht abzuweichen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde das Chlorcyan in Weingeist aufgelöst, mit Ammoniak vermischt, die Flüssigkeit nach Zusatz einer grofsen Quantität Wasser so lange gekocht, bis aller Weingeist verflüchtigt war, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen.

Mit wässerigem Ammoniak, ohne Anwendung von Weingeist, läfst sich diese Bestimmung nicht bewerkstelligen, denn das Chlorcyan zerlegt sich mit Ammoniak auf eine andere Weise; es entsteht eine weifse in Wasser sehr schwer lösliche neue Verbindung, welche Chlor enthält, das sich durch Ammoniak nicht entziehen läfst.

I.	0,837 Grm. Chlorcyan lieferten			1,930	Chlorsilber
II.	0,644	—	—	— 1,487	—

Darnach besteht das Chlorcyan in 100 aus

I.	II.	
56,8817	56,9409	Chlor
43,1183	43,0591	Cyan.

Dies ist genau die Zusammensetzung einer aus gleichen Atomen Chlor und Cyan bestehenden Verbindung

		in 100:
3 At. Chlor	= 663,975	57,03
3 » Cyan	= 494,865	42,97
	1158,340	

Der Unterschied dieser Analyse mit den früheren Resultaten ist so ungewöhnlich grofs, dafs ich diese Chlorbestimmung nur mit Mifstrauen betrachten konnte.

Bei der Zersetzung von im Weingeist gelösten Chlorcyan mit Ammoniak entsteht cyanursaures Ammoniak und Salmiak; beide fällen das salpetersaure Silberoxyd, aber das cyanursaure Silberoxyd ist in Salpetersäure leicht löslich und kann durch einen Ueberschufs dieser Säure von dem Chlorsilber vollkommen getrennt werden.

Ich habe die vom Chlorsilber abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, das niedergefallene cyanursaure Silberoxyd ausgewaschen und in Chlorsilber verwandelt: 0,837 Grm. Chlorcyan lieferten 0,856 Chlorsilber; das Chlor derselben Quantität Chlorcyan würde 1,930 Chlorsilber geliefert haben. Daraus geht denn hervor, dafs etwa 1/9 Chlorsilber aus dem cyanursaurem Silberoxyd weniger erhalten worden ist, als die Rechnung gibt. Wahrscheinlich ist hier beim Neutralirisen mit Ammoniak eine Portion saures cyanursaures Silber niedergefallen, wodurch denn die Menge des Chlorsilbers vermindert werden mufste.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gibt schon bei Kohlenstoff-Verbindungen, wenn sie zugleich Chlor enthalten kein genaues Resultat mehr, noch viel weniger aber bei solchen, die neben Chlor noch Stickstoff unter ihre Bestandtheile zählen, die Menge Salpetergas, die sich stets bei diesen Verbrennungen erzeugt, ist ungewöhnlich grofs und die Analysen dieser Art verlieren in demselben Grade an Schärfe und Bestimmtheit. Die ersten Analysen des Chlorcyans nach dieser Methode von dem Entdecker desselben angestellt, wenn sie gleich ⅕ mehr Kohlenstoff und Stickstoff ergaben als der supponirten Zusammensetzung aus 2 At. Chlor und 1 At. Cyan entsprochen haben würde, zeigen schon, wie wenig man sich auf diese Bestimmungen verlassen kann.

Die direkte Bestimmung der Cyanursäure hat mir aber durchaus keine Schwierigkeiten dargeboten. In der That bedarf es zur Zerlegung des Chlorcyans mit Wasser keinesweges der Siedhitze; schon wenn es mit Wasser übergossen bei 50 — 60° eine Zeit lang erwärmt wird, sieht man es nach und nach völlig verschwinden, ohne dafs sich bei seiner Auflösung ein Gas entwickelt; nach dem Erkalten der Auflösung krystallisirt die Cyanursäure in regelmäfsigen wasserhaltigen Krystallen beinahe vollständig heraus.

Ich habe diesen Versuch mit einer gewogenen Quantität Chlorcyan in einem verschlossenen Gefäfse angestellt. Sobald alles Chlorcyan verschwunden war, wurde die Flüssigkeit bis zur Trockne abgeraucht und die glänzend weifsen Krystalle von Cyanursäure so lange stark erhitzt, bis sie nichts mehr am Gewicht verloren.

0,952 Grm. Chlorcyan lieferten auf diese Weise zersetzt 0,673 Grm. wasserfreie Cyanursäure.

100 Theile Chlorcyan gaben mithin 70,69 Cyanursäure. Diese Quantität Cyanursäure enthält aber 42,997 Cyan; es

sind mithin durch den Versuch im Ganzen in 100 Theilen erhalten worden:

Chlor	56,01
Cyan	42,99
	99,00

Wenn das Chlorcyan aus gleichen Atomgewichten Chlor und Cyan oder aus Cy_3 Cl_3 besteht, so werden 1158,840 Chlorcyan 813,585 Cyanursäure oder 100 Chlorcyan 70,24 Cyanursäure liefern müssen; es sind 70,69 Cyanursäure erhalten worden, so dafs ich nach dieser Uebereinstimmung kaum glaube, dafs man für seine Zusammensetzung eine weitere Bestätigung bedarf.

Man kennt noch eine andere, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung von Chlor und Cyan, welche dem Atomverhältnifs nach dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der Körper, dessen Analyse ich so eben beschrieben habe. Ich habe angenommen, dafs letzterer aus 3 Atom Cyan und 3 At. Chlor zusammengesetzt ist, und betrachte als den entscheidenden Grund für diese Annahme die Bildung der Cyanursäure, welche ebenfalls 3 At. Cyan enthält. Es ist zwar vollkommen richtig, den Formeln für die Zusammensetzung eines Körpers den einfachsten Ausdruck zu geben, allein die Zusammensetzung Cy + Cl würde, wenn auch nicht auf eine Unmöglichkeit, doch auf eine Unwahrscheinlichkeit führen; man hat übrigens keinen Grund, die Formel Cy Cl oder Cy_2 Cl_2 für richtiger zu halten; gegen letztere scheint mir auch noch das Verhalten des Chlorcyans gegen Ammoniak zu sprechen.

Wenn man den bei Zerlegung des Schwefelcyankaliums durch Chlor erhaltenen Chlorschwefel abdestillirt, so krystallisirt daraus, wenn etwa die Hälfte übergegangen ist, eine Menge Chlorcyan; leitet man nun jetzt, indem man mit der Destillation fortfährt und um die Verflüchtigung des Chlor-

schwefels zu erleichtern, trocknes Chlorgas durch die Retorte, so sublimirt das Chlorcyan und es bleibt eine durchsichtige gelbe Flüssigkeit in der Retorte, deren Siedpunkt zum wenigsten eben so hoch ist wie der Siedpunkt der concentrirten Schwefelsäure. Der heftige, die Augen aufs empfindlichste angreifende Geruch dieses neuen Körpers hat mich abgehalten, ihn einigen Versuchen zu unterwerfen, da übrigens der gelbe in der Retorte zurückbleibende Körper mehr Stickstoff enthält als das Cyan, so mufs dieses Produkt jedenfalls ein gröfseres Verhältnifs Kohlenstoff enthalten.

Das Chlorcyan löst sich in absolutem Alkohol ohne Zersetzung auf; von gewöhnlichem Alkohol wird es ebenfalls leicht aufgenommen, aber kurze Zeit nach der Auflösung erhitzt sie sich heftig; es entwickeln sich Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und man sieht eine Menge glänzender Würfel von Cyanursäure zu Boden fallen.

Cyanamid.

Wenn man krystallisirtes Chlorcyan mit wässerigem Ammoniak übergiefst und gelinde erwärmt, so verliert es seine krystallinische Beschaffenheit und verwandelt sich in ein weifses glanzloses Pulver. In heifsem Wasser ist dieser Körper in geringer Menge auflöslich und fällt daraus beim Erkalten in weifsen Flocken wieder nieder.

Man erhält diese Substanz ebenfalls, wenn man über gepulvertes Chlorcyan in einer horizontal liegenden Glasröhre, trocknes Ammoniakgas leitet. Beide zerlegen sich anfänglich unter schwacher Wärmeentwickelung, die man zuletzt unterstützt.

Man erhält einen weifsen oder gelblich weifsen pulverigen Körper, dem man durch Waschen mit kaltem Wasser allen Salmiak entziehen kann.

Es ist ein Cyanamid, allein seine Zusammensetzung weicht

von der anderer Amide darin ab, dafs es Chlor enthält, von dem man es weder durch Waschen mit Wasser noch durch Kochen mit Aetzammoniak befreien kann. Sein Verhalten, wenn man es trocken erhitzt, gibt ihm einige Aehnlichkeit mit dem Ammelin und Melamin; es sublimirt eine krystallinische Substanz, in der alles Chlor enthalten ist, und es bleibt ein citronengelber Rückstand, welcher beim Glühen völlig in Cyangas und Stickgas zerfällt.

Das Verhalten des Cyanamids gegen Aetzkali ist ebenso auffallend. Es löst sich unter Entwickelung von Ammoniak auf, allein nur schwierig. Sättigt man die klare Auflösung mit Essigsäure, so krystallisirt nicht, wie man erwarten sollte, saures cyanursaures Kali heraus, sondern es fällt ein weifser flockiger Körper nieder, der, wie die Ammoniakentwickelung beweifst, eine andere Zusammensetzung haben mufs als das Cyanamid.

Das Cyanamid lieferte durch Verbrennung ein Gasgemenge, worin folgende Verhältnisse Stickstoff und Kohlensäure enthalten waren

$N + CO_2$	—	N
86	—	38
80	—	35
97,5	—	44
110	—	49

0,537 Grm. Cyanamid lieferten ferner 0,156 Wasser und 0,551 Kohlensäure.

Das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff bekannt so wie der Wasserstoff und Kohlenstoff bestimmt, mufs sich das Chlor als Complement der analysirten Quantität ergeben; allein die Formel, die man aus diesen Daten berechnen kann, zeigt, wie es scheint, weiter nichts, als dafs man es hier mit zwei Verbindungen zu thun hat.

Ich bemerkte auch, dafs die innere Fläche einer Glocke, unter welcher Cyanamid bei 120 — 130° erhitzt worden war, sich mit sehr glänzenden geruchlosen Krystallen bedeckte,

während das Cyanamid für sich nicht flüchtig zu seyn scheint. Die Formel $C_6\ N_{10}\ H_8\ Cl$, nach welcher es eine Verbindung wäre von $C_4\ N_8\ H_8 + C_2\ N_2\ Cl$, das heifst von einem wirklichen Cyanamid, ähnlich dem Oxamid und Halbchlorcyan, so wie die Formel $C_5\ N_8\ H_8\ Cl$ passen gleich gut auf diese Analyse, man sieht daraus, dafs sie nicht viel werth ist; ich habe mich aus dem Grunde nicht weiter damit beschäftigt, weil die Zerlegung dieses Körpers mit Alkalien eine neue Verbindung anzuzeigen scheint, deren Untersuchung mehr Zeit erfordert hätte, als ich darauf verwenden konnte.

Ich will übrigens nicht unerwähnt lassen, dafs ich während der ganzen Untersuchung dieser neuen Klasse von Körpern die Hoffnung gehegt habe, eine Verbindung zu erhalten, welche auf die Zusammensetzung der Harnsäure hätte führen können; ich habe kaum nöthig, auf die Gründe im Besondern einzugehen, jeder wird sie von selbst bemerken. Um jede fernere Untersuchung in dieser Beziehung zu erleichtern, habe ich dieser Abhandlung eine neue Analyse der Harnsäure, welche, wie ich glaube, richtiger ist als die man bis jetzt kennt, beigegeben.

Kalisalz.

Wenn man Melam, Ammelin, Ammelid, Cyanamid trokken bis zum Glühen erhitzt, so werden diese Körper zerlegt und es bleibt eine citronengelbe Substanz zurück, die sich in Aetzkali beim Kochen vollkommen auflöst. Beim Abdampfen dieser Auflösung gesteht sie zu einer krystallinischen Masse, die aus langen feinen seidenartigen Nadeln besteht. Man erhält das nämliche Kalisalz, wenn man Melon oder den gelben Körper in Kalilauge auflöst, welcher durch Zersetzung von Schwefelcyankalium mit Chlor gebildet wird.

Dieses Salz ist durch mehrmalige Krystallisation farblos

zu erhalten, es ist im Wasser sehr auflöslich, unauflöslich im Weingeist, so dafs man es sogleich aus der alkalischen Auflösung in Gestalt kleiner weifser krystallinischer Nadeln erhalten kann, wenn man sie mit ihrem Volumen Weingeist vermischt.

Das Salz reagirt sehr alkalisch, enthält Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak, ohne sich zu schwärzen und liefert alsdann reines cyanursaures Kali.

Wenn man es in Wasser auflöst, einige Tropfen Essigsäure und nachher Chlorbaryum zusetzt, so bildet sich sogleich oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag in feinen Nadeln, von saurem cyanursaurem Baryt.

Löst man es in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure auf, so erhält man beim Erkalten eine Menge Krystalle von reiner Cyanursäure. Wird eine nicht zu verdünnte Auflösung dieses Salzes an die Luft gestellt, wo sie Kohlensäure anzieht, oder vorsichtig neutralisirt, so entsteht ein weifser Niederschlag, nach dessen Entfernung durch Filtriren man in der Flüssigkeit cyanursaures Kali findet.

Man sieht daraus, dafs der gelbe Körper mit Kali gekocht die nämlichen Produkte gibt, wie mit Salpetersäure, nämlich Cyanur- oder Cyanylsäure, allein es entsteht hierbei eine geringe Menge eines andern Salzes, durch dessen Einmischung das cyanursaure Salz verlarvt wird. Ich will die Resultate einer Analyse hier anführen; sie beweist nichts anderes als was ich so eben erwähnt habe, nämlich dafs man es mit einem Gemenge zweier Verbindungen in den ungleichsten Verhältnissen zu thun hat.

Ich habe den weifsen Körper, der hier dem cyanursauren Salze beigemischt ist, nicht in hinlänglicher Menge erhalten, um eine Untersuchung damit vornehmen zu können; bemerkenswerth ist übrigens die geringe Menge Wasserstoff, welche in dieser Analyse erhalten worden ist; den Wasserstoff abgerechnet, welcher dem cyanursauren Salze angehört, scheint es als ob diese fremde Substanz keinen Wasserstoff enthält; berechnet man nach diesem Wasserstoffe die Menge von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche zur Zusammensetzung der Cyanursäure gehört, so bleibt Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältnifs von 6 : 8 übrig und kein Sauerstoff; es könnte demnach dieses Kalisalz ein Gemenge von Melonkalium mit cyanursaurem Kali seyn, wie ich aber schon erwähnt habe sind dieses Voraussetzungen, die auf sehr unsicheren Grundlagen ruhen.

Das Kalisalz schlägt salpetersaures Silber weifs nieder; der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und verbrannt,

0,405 Silbersalz hinterl. 0,226 metall. Silber
0,389 — — 0,219 — —

1,174 lief. 0,576 Kohlensäure u. 0,047 Wass.
Darnach ist die Zusammensetzung in 100 Theilen:

33,73 Kohlenstoff
1,11 Wasserstoff
42,98 Stickstoft
22,18 Sauerstoff

Stickstoff-bestimmung:

$CO_2 + N$*	N
98,5 —	36
121,5 —	45
86,5 —	31,5
93,5 —	34

N : C = 5,7 : 10

Analyse der Harnsäure

von

Justus Liebig.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von mehreren Chemikern mit grofser Sorgfalt ausgeführt worden, aber keine der bekannten Analysen stimmt mit der andern überein. Die Ursache davon liegt darin, dafs diese Chemiker den Kohlenstoff dieser Säure nicht direkt bestimmt haben, wodurch sie einer Controle für die Stickstoffbestimmungen entbehrten, welche der Apparat, den ich beschrieben habe, jetzt mit Zuverlässigkeit anzuwenden erlaubt.

Es ist mir noch keine Substanz vorgekommeu, welche bei ihrer Verbrennung eine so grofse Menge Stickstoffoxydgas liefert als die Harnsäure; die Fehler in den qualitativen Analysen sind dadurch ganz unvermeidlich, daher kommen nun die so abweichenden Angaben über ihre Zusammensezzung, weil die Kohlenstoff- und Stickstoffmengen nach der qualitativen Analyse des bei der Verbrennung erhaltenen Gasgemenges berechnet sind.

0,657 Grm. trockne Harnsäure lieferten 0,958 Grm. Kohlensäure u. 0,168 Wasser

0,892 — — — — 1,155 Grm. Kohlensäure u. 0,195 Wasser

Aus diesen beiden Kohlenstoffbestimmungen geht hervor, daſs die Harnsäure in 100 Theilen 36,083 Kohlenstoff enthält; es ist klar daſs alle Stickstoffbestimmungen, welche mit diesem Kohlenstoffgehalte nicht übereinstimmen, als unrichtig verworfen werden müssen.

Die Analyse des Hrn. Dr. Kodweiſs schien mir unter allen Stickstoffbestimmungen das meiste Zutrauen zu verdienen; er fand, daſs das bei der Verbrennung erhaltene Gasgemenge in 7 Volumtheilen 5 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Stickstoff enthält, so daſs darnach die Harnsäure auf 5 At. Kohlenstoff 4 At. Stickstoff enthalten würde; ich habe in der That bei Wiederholung seiner Versuche dasselbe Resultat erhalten. Zur Controle desselben habe ich harnsaures Ammoniak dargestellt. Dieses Salz lieferte, trocken verbrannt, Kohlensäure und Stickgas im Verhältniſs = 2 : 1; man sieht leicht, daſs hier zu den 2 Vol. Stickgas ½ Vol. Stickstoff durch das Ammoniak hinzugekommen ist, so daſs das eigentliche Volumverhältniſs durch 5 Vol. Kohlensäure und 2½ Vol. Stickgas ausgedrückt werden muſs. Ich habe ferner harnsaures Kali verbrannt. Es ist klar, daſs das Kali eine gewisse Portion Kohlensäure zurückbehält, so daſs das Gasgemenge mithin weniger wie 5 Vol. Kohlensäure auf 2 Vol. Stickgas betragen muſs. Man erhielt in der That 22 Vol. Kohlensäure auf 10 Vol. Stickgas oder 4,4 Kohlensäure auf 2 Stickgas; es ist also hier von dem Kali ½ Vol. Kohlensäure zurückgehalten worden. Aus diesen Thatsachen geht nun mit Zuverlässigkeit hervor, daſs die Harnsäure auf 5 At. Kohlenstoff 4 At. Stickstoff enthält. Berechnet man darnach die obige Analyse, so ist die theoretische Zusammensetzung folgende:

			berechnet:	gefunden:
5 At.	Kohlenstoff	= 382,185	36,11	36,083
4 „	Stickstoff	= 354,072	33,36	33,361
4 „	Wasserstoff	= 24,959	2,34	2,441
3 »	Sauerstoff	= 300,000	27,19	28,126
		1061,216		

Nach diesem Atomgewicht sind die zeither bekannten Verbindungen der Harnsäure mit Basen saure Salze.

Ueber die Darstellung und Prüfung des officinellen Zinkoxyds,

nebst

analytischen Untersuchungen über die Mischung des kohlensauren Zinkoxyds

von

Dr. H. Wackenroder,

Professor in Jena.

Die Verunreinigung des officinellen Zinkoxydes mit Bleioxyd, welche mir bei Gelegenheit von Apotheker-Revisionen mehrere Male vorgekommen ist, veranlafste mich kürzlich zu einigen Mittheilungen über die Prüfung des Zinkoxyds (S. Pharmaceutisches Centralblatt Nro. 43 vom 28sten Sept. 1833, u. in Buchners Repertorium B. XLVI.) Am Schlusse jener Mittheilungen ist auch der Versuche Erwähnung geschehen, welche schon seit längerer Zeit in dem Laboratorio unseres pharmaceutischen Instituts, und zum Theil unter Mitwirkung der Mitglieder desselben angestellt worden sind, und welche darauf abzweckten, die beste, praktisch ausführbare Methode zur Darstellung eines reinen Zincum oxydat. album auszumitteln. Zwar ist dieser Gegenstand seit einigen Jahren vielfachen Bearbeitungen unterworfen worden; allein aus dem Folgenden, glaube ich, wird sich ergeben, dafs dessen ungeachtet die Verhandlungen darüber noch nicht für geschlossen zu halten sind. Also wird es auch hier nothwendig erscheinen, über den neuen Erfahrungen die frühern nicht zu übersehen, deren Kenntnifs oftmals deutlich an den

Tag bringt, daſs manches Neue nur neu, vielleicht besser und gründlicher Gesagtes, Altes ist. Die schon den Alten (Plinii histor. natural. Lib. XXXIV cap. X) als Heilmittel bekannten Zinkblumen wurden seit dem Vorschlage von Crell 1776, besonders aber von van Mons durch das aus dem Zinkvitriol durch Fällung mittelst eines Alkalis bereiteten Zinkoxyds einigermaſsen verdrängt. Dieses geht u. A. aus der Bemerkung Hahnemanns (Apothekerlexicon 1793) und Westrumbs (Handbuch der Apothekerkunst 3te Aufl. B. 3 p. 488) hervor. Letzterer sagt, daſs der Zinkniederschlag von einigen Aerzten den Zinkblumen vorgezogen werde; weil derselbe frei von Eisen, Kupfer und Blei erhalten werden könne. Auch anderwärts, z. B. in England, erkannte man den Vorzug des Zinkniederschlags an (vergl. Voigtels Arzneimittellehre, Leipz. 1817. B. 2 Abth. 3 p. 445). Indessen behaupteten die Aerzte doch auch hin und wieder, daſs in Ansehung der Heilwirkungen eine Verschiedenheit zwischen beiden Arten des Zinkoxyds Statt habe. Den Grund dieser Verschiedenheit wollte man bald in einer verschiedenen Oxydationsstufe des Zinks finden, indem in den Salzen blos Zinkoxydul enthalten sey (Dörffurt neues deutsches Apothekerbuch B. 2 Abtheil. 3 pag. 3016), was aber Proust (Annales de Chimie T. XXXV p. 51) widerlegte; bald in dem lockern Aggregatzustande der Flor. Zinci per calcin., der aber bei dem reinen, durch Fällung bereiteten Zinkoxyde augenscheinlich gar nicht minder locker ist; bald in der verschiedenen Art der Entstehung des Oxyds selbst, worüber jedoch nichts Genügendes vorgebracht werden konnte. Ob bestimmte ärztliche Beobachtungen hierüber vorliegen, weiſs ich nicht zu sagen; wenn jedoch die Versuche Wernecks (Annal. der Pharmacie B. 2 p. 247) mit dem, wie es scheint durch Fällung bereiteten Zinkoxyd angestellt wur-

den, so zeigen sie wenigstens die Annahme, dafs solches Zinkoxyd leichter, als die Zinkblumen, Erbrechen errege, als sehr zweifelhaft. Im Allgemeinen läfst sich annehmen, dafs die Flor Zinci per calcin. sowohl, als auch das Zinc. oxydatum album, selbst nach der verbesserten Bereitung (Pharmacop. boruss. 1804), selten wohl ganz rein waren, sondern dafs jede Art des Zinkoxyds ihre Eigenthümlichkeiten in der Wirkung auf den Organismus gewissen Beimengungen fremder Stoffe zu verdanken hatte.

Die Flor. Zinci per calcinationem müssen natürlich mit den Oxyden der im gewöhnlichen Zinke vorhandenen fremden Metalle, namentlich des *Bleis*, *Cadmiums* und *Eisens* verunreinigt werden. Das durch Fällung dargestellte Zinkoxyd wird dagegen, aufser mit Eisenoxyd, nicht so leicht mit fremden Metalloxyden verunreinigt sein; aber durch Beimengung von Kohlensäure, Schwefelsäure, Kali oder Natron, Kalk und Kieselerde wird es in seinen medicinischen Wirkungen sehr modificirt werden können.

Mag man nun die Verunreinigungen der gewöhnlich vorkommenden Flor. Zinci per calcin. für weniger bedeutend oder leichter, als die des Zincum oxydat. alb. zu vermeiden gehalten haben, worauf auch die Bemerkung Schindlers, dafs bei der Bereitung des Zinkoxyds auf nassem Wege alle fremden Metalle aus dem Zink entfernt werden müfsten, was bei der ältern Darstellung der Flor. Zinci nicht nöthig sey, abzielt; so viel sieht man wenigstens, dafs durch Aufnahme beider Vorschriften zur Bereitung des Zinkoxyds in die neueren Pharmacopöen dem durch Fällung bereiteten Zinkoxyde der früher gegebene Vorzug vor den Zinkblumen nicht mehr unbedingt eingeräumt wurde. Es haben selbst die Pharmacop. Hassiaca von 1827 und die Pharmacop. Slesvico-Holsa-

tica von 1832 nur allein den ältern Weg der Darstellung des Zinkoxyds durch Calcination des Metalls vorgeschrieben. Dieser Vorschrift kann man aber keineswegs das Wort reden, da die Gewinnung des reinen metallischen Zinks noch immer mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, dafs wohl schwerlich irgendwo ein ganz reines Zink zur Darstellung von einigermafsen grofsen Mengen der Zinkblumen benutzt wird, wovon man sich auch leicht durch Prüfung der in den Officinen jetzt vorhandenen Flor. Zinci per calcin. überzeugen kann.

I. Flores Zinci per calcinationem.

Es springt in die Augen, dafs zur Gewinnung reiner Zinkblumen nur ein reines Zinkmetall angewendet werden kann. Schon Westrumb (a. a. O. p. 483) erklärt sich bestimmt für die Benutzung des ostindischen Zinks, da, wie Westrumb glaubt, nur das Goslarsche Eisen und Blei enthalte. Also kommt zuletzt alles auf eine praktisch brauchbare Methode zur Darstellung des reinen Metalls an.

Die bekannte Reinigung des Zinks durch Umschmelzen desselben mit Schwefel unter Zusatz von Talg ist immer sehr unvollkommen. Eine mehrmals wiederholte Reinigung desselben Zinks auf die angeführte Weise zeigte auch mir, dafs die entstehende Schlacke zwar viel Eisen, Blei und Cadmium aufnimmt, dafs aber dennoch das Zink von diesen Metallen keineswegs befreit wird. Die ältere Reinigung des Zinks mittelst ätzenden Quecksilbersublimats habe ich zwar nicht versucht, allein man sieht schon im voraus, dafs das Resultat nicht viel günstiger würde ausgefallen seyn. Die einzige mögliche Reinigung des Zinks würde durch eine zweckmäfsige Destillation desselben zu erreichen seyn, die

aber, wie es scheint, nur im Grofsen ausführbar ist. Zwar haben die Verfasser der Beantwortungen der fünften Preisfrage der Hagen-Buchholzschen Stiftung (Diese Annalen Band IX Seite 165 ff.) auch die Destillation des Zinks nicht ganz genügend gefunden; indessen dürfte die Trennung auch der flüchtigen Metalle im Zink, des Cadmiums und Bleis, vielleicht auch des Arseniks, bei Ausführung der Destillation des Zinks im Grofsen, wenigstens bis zu einem genügenden Grade gelingen. Die Reduction des Zinks aus dem auf nassem Wege bereiteten, von fremden Metallen reinen Oxyds ist schon der schweren Reducirbarkeit des Zinks wegen, ganz unpraktisch.

Die hauptsächlichsten und der Beachtung werthen Verunreinigungen des bei uns im Handel gewöhnlich vorkommenden Zinks bestehen in *Blei*, *Cadmium* und *Eisen*. Obgleich das aus den blei- und cadmiumhaltigen Zinkminen Schlesiens jetzt häufig bereitete Zink vornämlich viel von diesen Metallen beigemengt enthält: so gibt doch auch schon Proust (Klaproth u. Wolff chem. Wörterbuch B. 5 p. 721) an, dafs das im Handel vorkommende Zink mit Arsenik, Kupfer, Blei und Eisen verunreinigt sey. Aber auch das ostindische oder vielmehr chinesische Zink enthält nach Bergmanns Versicherung (Dissert de Mineris Zinci, in opuscul. physicis et chemicis. Lips. Vol. II. p. 315) gegen ½ Proc. Blei. Im Goslarschen Zink will Bergmann dagegen ein wenig mehr Blei, in beiden Zinksorten aber kein Eisen gefunden haben, was offenbar nur seiner Prüfungsmethode zugeschrieben werden kann.

Arsenik, welches man gewöhnlich als fremde Beimengung des Zinks angibt, habe ich in dem von mir untersuchten Zink nicht auffinden können. Beim Auflösen des Zinks in diluirten Säuren kann das Arsenik als Arsenikwasserstoff-

gas entweichen, indessen macht sich dasselbe in dem mit Zink entwickelten Wasserstoffgase nicht bemerklich. Eben so fand ich es auch nicht in der salpetersauren Auflösung des Zinks, und in dem Rückstande von der Auflösung des Zinks in diluirter Salzsäure, in welchem sich das Arsenik als Schwefelarsenik befinden müſste, da die Salzsäure mit gemeinem Zink Schwefelwasserstoff entwickelt. Dennoch könnte wohl eine kleine Menge von Arsenik in dem Zink vorkommen, jedenfalls ist sie aber nicht beachtungswerther als die Menge des Arseniks im gewöhnlichen Zinn.. — *Kupfer*, meistens mit aufgeführt unter den Beimengungen des Zinks, läſst sich nur mit Mühe darin nachweisen. Ich löste zu diesem Zweck etwa 3/4 Unzen schlesisches Zink in reiner diluirter Schwefelsäure auf. Der, etwa 2 Proc. des Zinks betragende Rückstand bestand nur in Schwefelblei, welches sich in vieler Salpetersäure gänzlich auflöste, und nur ein paar kleine Kohlensplitter hinterlieſs. Nach Entfernung des aufgelösten Bleis mit Schwefelsäure gab Schwefewasserstoff nur Andeutungen von Schwefelkupfer. Die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure dagegen enthielt viel Cadmium, fällbar durch Schwefelwasserstoff. Arsenik war demselben nicht beigemischt. Auch in dem Rückstande, welcher aus einer Auflösung von 21 Unzen schlesischen Zinks in Salzsäure durch überschüssiges Zink gefällt worden, fand sich nur Blei und Cadmium nebst Spuren von Kupfer, aber weder Schwefel noch Arsenik. Die Spuren des Kupfers wurden nachgewiesen in der ammoniakalischen Auflösung, welche nach der Fällung des Cadmiums aus der salpetersauren Auflösung des Schwefelcadmiums durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak hinterblieb. — *Kobalt* und *Nickel* habe ich auch in ziemlich groſsen Quantitäten von Zink nicht auffinden können. Da aber Herrmann dieselben im

schlesischen Zink bemerkt hat, so habe ich zugleich Rücksicht darauf genommen bei der Untersuchung des Niederschlages, welcher durch kohlensaures Natron und Chlor aus einer, mehrere Pfunde Zink enthaltenden Auflösung gewonnen worden. Diese Versuche betrafen vornämlich die Nachweisung des *Mangans*, das man ebenfalls als einen Begleiter des Zinks anzusehen gewohnt ist. Nachdem zur vollständigeren Entfernung des Zinks der Niederschlag wieder aufgelöst und die Fällung mit Chlor wiederholt worden, wurde das Eisen theils durch kohlensaures Natron in der Kälte, theils durch Ammoniak auf Zusatz von Salmiak geschieden. Nur mit vieler Mühe und nur mit Hülfe des Löthrohrs konnten Spuren von Mangan entdeckt werden, von Kobalt und Nickel wurden aber auch diese nicht einmal aufgefunden. — Wenn nun von allen diesen Metallen keine Verunreinigung des Zinkoxyds zu befürchten ist, so ist dieses noch weniger von dem *Uran* der Fall, welches nach Schindler im Zink enthalten seyn soll, da, wie auch Berzelius glaubt (Jahresbericht XI. p. 126) das Vorkommen dieses Metalls im Zink gar nicht erwiesen ist. Die Gegenwart von *Vanadin* in demselben ist blos vermuthet worden (Schweiger-Seidels Jahrbuch II 124). — Beim Auflösen des Zink in diluirter Salzsäure entweicht, wie ich schon oben anführte, auch etwas sehr übelriechendes *Schwefelwasserstoff*, was schon Pott (Macquers chym. Wörterb. 2. Aufl. 1791 B. 7 p. 341) bemerkte. Derselbe kann nun herrühren von Schwefeleisen oder auch Schwefelzink, welches sich bei der Reinigung des Zinks mit Schwefel mittelst gebildeten Zinkoxyds erzeugen könnte, wie schon Dehne (Crells Annalen 1787 I 7) und Gueniveau (Klaproth und Wolffs chemisches Wörterbuch V 705) zeigten. Auch nach Cronstedt (Bergmann de mineris zinci l. c. p. 313) bewirkt das Eisen die Verbindung

des Zinks mit Schwefel. Da man aber beim Auflösen des Zinks in Schwefelsäure im Rückstande Schwefelblei enthält, während die Salzsäure nur Blei hinterläfst, so darf man voraussetzen, dafs der Schwefel an Blei gebunden in dem Zinke vorkomme. — *Kohlenstoffzink* nahm man sonst in dem Zink an (Gren's Handb. der Chemie 1795 Th. 3 §. 3231; Fourcroy systême des connaiss. ch. V 377), und auch Berzelius (Lehrbuch d. Ch. B. 2 p. 313) führt dasselbe auf als einen beständigen Begleiter des gemeinen Zinks. Ferner bemerkte Berthier (Berzelius Jahresber. XI p. 126) dafs beim Umschmelzen des Zinks in eisernen Kesseln in den Zinkhütten ein eisenhaltiges Zink sich erzeuge, welches nicht ganz 1/4 Procent Graphit enthalte. Hiernach könnte also wohl Kohlenstoff in dem Zinke vorkommen; jedoch habe ich niemals die Ausscheidung von Kohlenstoff, wie es nach Fourcroy geschehen soll, bemerkt beim Auflösen des Zinks in den Säuren, sondern nur kleine, mechanisch eingemengte Kohlensplittern blieben zuweilen zurück. Auch hat man nicht allein früher (Klaproth und Wolff, chem. Wörterbuch V 706) sondern auch neuerdings (Karstens Metallurgie IV) den Gehalt von Kohlenstoff im Zink bezweifelt. Der eigenthümliche Geruch des Wasserstoffs, den man aus verdünnter Schwefelsäure mit Zink entwickelt, scheint indessen auf beigemengten Kohlenwasserstoff hinzudeuten, wenn derselbe anders nicht von Arsenikwasserstoff abhängt.

Da nun wohl meistentheils käufliches, oder höchstens nur mit Schwefel, selten aber durch Destillation gereinigtes Zink zur Darstellung der Zinkblumen benutzt wird, so sind die Verunreinigungen derselben mit Eisen-, Blei- und Cadmium-Oxyd gar nichts Ungewöhnliches. Die röthlich gelben Flecken und Punkte an dem von dem fliefsenden Metalle abgenommenen Zinkoxyde geben dieselben schon zu erken-

nen. Das bei der Calcination sublimirende Zinkoxyd, welches die neue Hessische und Preufsische Pharmacopöe in einem aufgedeckten Tiegel aufzufangen vorschreiben, hat eine graue, etwas ins Bräunliche spielende Farbe, ist aber keineswegs rein, sondern enthält, nach meinen Untersuchungen, viel Cadmiumoxyd, dagegen kein Bleioxyd oder andere fremde Oxyde. Hierin mögte man eine Hindeutung finden auf eine in etwas verbesserte Methode der Darstellung der Zinkblumen aus gemeinem Zink durch Sublimation. Die graue Farbe des sublimirten Oxyds, deren auch Macquer (a. a. O. p. 359) und Schindler erwähnen, mufs von etwas beigemengtem metallischem Zink herrühren, da sie bei neuem Durchglühen des Oxyds völlig verschwindet, wo denn anstatt derselben eine weifse etwas ins Bräunliche geneigte Farbe eintritt. Das Schlämmen des von dem Metalle abgenommenen Oxyds mit Wasser bewirkt, besonders bei gröfsern Mengen von Zinkblumen, nur sehr schwierig die vollständige Trennung der beigemengten metallischen Theile, die auch wohl von sublimirtem Zink herrühren mögen. Ein blofses Schlämmen und Trocknen des Zinkoxyds, wie es, aufser von den Pharmacopöen, auch u. A. von Westrumb (a. a. O. p. 481) vorgeschrieben wird, reicht daher nicht aus, sondern das Oxyd mufs aufs neue durchgeglüht werden, wo es alsdann, ohne cohärenter zu werden, eine weifse, nur noch schwach ins Graue geneigte Farbe annimmt. Das *nicht wieder durchgeglühte* Oxyd hinterläfst beim Auflösen in sehr verdünnter Salz- oder Salpetersäure mehr oder weniger feine schwarze Körner, welche von der gewöhnlichen Salpetersäure oder Salpetersalzsäure völlig aufgelöst werden. Darum kann man der Meinung Schindlers, dafs das Weifserwerden des Oxyds in der Glühhitze von der Verbrennung beigemengten Kohlenstoffzinks herrühre, nicht beipflichten. Gleichfalls dürfte

das von Schindler anempfohlene längere mäfsige Erhitzen der Zinkblumen auf dem schmelzenden Zink die Einmengung von metallischem Zink nicht verhindern. Die Annahme, dafs das graue Zinkoxyd ein Suboxyd des Zinks sey, wird übrigens für die gegebene Erklärung von keiner Erheblichkeit seyn; von einem Zinkoxydul und Zinkoxyd, welches noch Klaproth u. Wolff (chem. Wörterb. B. 5 p. 701) unterschieden, ist aber jetzt nicht mehr die Rede.

Nach neuem Durchglühen erscheinen die Zinkblumen, ungeachtet ihres Gehaltes von Blei- und Cadmiumoxyd, niemals gelblich, wie van den Sonde und Hahnemann (Kennzeichen der Güte und Verfälschung der Arzneimittel, Dresden 1787 p. 226) in Bezug auf das Blei im Goslarschen Zinke vermuthen. Beigemengtes Eisenoxyd ertheilt dagegen der weifsen Farbe derselben oftmals einen schwachen Stich ins Röthliche. Die Verunreinigung des käuflichen Zinkoxyds, aufser mit metallischem Zink, auch mit Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Eisenoxyd ist übrigens bekannt genug (vergl. Buchholz Theorie u. Praxis, herausgegeben von Döbereiner, Leipzig u. Basel 1831 p. 165); neu dagegen, und nur wohl in Folge eines Irrthums entstanden, ist die Angabe (Fechners Repertorium der neuen Entdeckungen in der unorgan. Chem. B. 3 p. 295), dafs diese Oxyde durch Schlämmen von den Zinkblumen getrennt werden können.

In der oben angeführten Notiz über den Bleigehalt der flor. zinci habe ich auch ausführlich von der Prüfung derselben gesprochen. Verdünnte Salpetersäure, oder auch Salzsäure, aber nicht Schwefelsäure, sind die pafslichen Auflösungsmittel. Die kalte verdünnte Salpetersäure hinterläfst eine Trübung von Eisenoxyd, und wenn feine metallische Partikeln dem Oxyde noch beigemengt waren, so lösen sich diese zuletzt unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

Destillirte Schwefelsäure in reichlicher Menge der filtrirten Auflösung hinzugefügt, zeigt durch eine, früher oder später entstehende Trübung und später durch einen Niederschlag mit gröfster Bestimmtheit auch die *geringste Spur* von Bleioxyd an; denn das schwefelsaure Bleioxyd wird auch aus Flüssigkeiten, die überschüssige Salpetersäure oder Salzsäure enthalten, durch *viel Schwefelsäure* vollkommen gefällt. Dieses Resultat meiner Erfahrungen ist zwar den gewöhnlichen Angaben entgegen, aber nichts desto weniger unbezweifelt richtig. Uebrigens schreibt schon Westrumb (Handbuch der Apothekerkunst 3te Aufl. B. 3 p. 483) dieselbe Art und Weise der Prüfung der Zinkblumen auf Blei vor.

Leitet man durch die mit vieler Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen rein gelben Niederschlag von Schwefelcadmium. Die Gegenwart von schwefelsaur. Bleioxyd beeinträchtigt die Prüfung nicht, da dieses Salz bei einem guten Ueberschusse von Schwefelsäure *gar nicht* von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. *)

Aus diesem Grunde wird die Prüfung auch fehlerhaft, wenn man das Zinkoxyd in Schwefelsäure auflöst und nachher das Blei durch Schwefelwasserstoff zu entdecken beabsichtigt: denn hier kann sehr leicht gar keine Bildung von Schwefelblei erfolgen. Soll das Schwefelcadmium noch auf Kupfer untersucht werden, das übrigens bis jetzt, auch bei

*) Eben so wird auch das schwefelsaure Bleioxyd durchaus nicht in Schwefelblei durch Schwefelwasserstoff verwandelt, wenn dasselbe *in sehr vieler* Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst ist. Dieses merkwürdige Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds verdient eben so sehr Beachtung, als das gleiche Verhalten des in Phosphorsäure aufgelösten phosphorsauren Bleioxyds gegen Schwefelwasserstoff. Wr.

Anwendung etwas gröfserer Menge von flor. Zinci als gewöhnlich, nicht von mir aufgefunden werden konnte: so mufs zuvor das schwefelsaure Bleioxyd getrennt, das Filter, mit dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff, verbrannt, und die Asche weiter untersucht werden. Arsenik könnte möglicherweise auch in diesem Niederschlage enthalten seyn; ich habe aber niemals eine Spur davon gefunden.

Auch die Auflösung der Zinkblumen in Salzsäure kann auf dieselbe Weise zur Prüfung auf Blei- und Cadmiumoxyd dienen. Wenn aber die salpetersaure oder salzsaure Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, oder auch nur mit Schwefelwasserstoffsäure versetzt wird: so entsteht gewöhnlich eine graue Fällung, da die Bildung von Schwefelzink in den von Schwefelsäure freien Flüssigkeiten nur durch ein grofses Uebermaafs von Salpetersäure oder Salzsäure ganz verhindert wird. Hat man den Niederschlag auf einem Filter gesammelt, so kann man dieses zwischen einer Zange fassen und über einer Schale verbrennen. Die Asche gibt auf der Kohle vor dem Löthrohre mit Soda neben dem Zink- und Cadmiumbeschlag die geringste Menge von Blei durch Entstehung von einem oder mehreren Bleikörnern zu erkennen, welche durch Schlämmen getrennt und anderweitig noch auf das Bestimmteste als Blei nachgewiesen werden können. Digerirt man aber die Asche mit hinreichender Salpetersäure, so bekommt man eine, etwas Schwefelsäure enthaltende Auflösung von Blei-, Cadmium- und Zinkoxyd.

Die leichteste, genaueste und am schnellsten überzeugende Methode der Prüfung der Zinkblumen auf Bleioxyd besteht, wie ich schon früher angegeben habe, darin, dafs man das Zinkoxyd mit kohlensaur. Natron eine Weile hindurch kocht. Wahrscheinlich in Folge des sich bildenden Aetznatrons löst sich das Bleioxyd, aber keines der andern Oxyde auf, daher

auch die alkal. Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoffsäure sogleich geschwärzt wird, und beim Stehen oder nach Hinzufügung von einer Säure Schwefelblei in Flocken niederfallen läfst. (Manchmal gibt aber auch das kohlensaure Natron für sich mit Schwefelwasserstoff eine Spur von einem grünlich grauen Niederschlage, der aber auf Zusatz von Säuren verschwindet.) Durch Kochen der aufs neue durchgeglühten Zinkblumen mit kohlensaurem Natron kann selbst alles Bleioxyd aus demselben ausgezogen werden. Dieses gibt eine Methode zur Reinigung der geschlämmten, und dann noch einmal schwach geglühten Zinkblumen von Bleioxyd an die Hand. Mehrere in dieser Beziehung angestellten Versuche lehrten, dafs man dem kohlensaurem Natron weder einfach noch zweifach kohlensaures Kali substituiren dürfe; denn obgleich auch diese Salze das Bleioxyd ausziehen, so verbindet sich doch zugleich das Kali innig mit dem Zinkoxyde, so dafs dasselbe durch Auswaschen mit Wasser nicht gut wieder entfernt werden kann. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron dagegen kann das zurückbleibende Alkali aus dem Zinkoxyde ziemlich vollständig und leicht ausgewaschen werden. Aus diesem Grunde ist es auch zweckwidrig, wenn die ungeschlämmten Zinkblumen mit Salpeter geglüht und dann ausgelaugt werden. Ein solches Zinkoxyd, welches mir vor einiger Zeit zur Prüfung übergeben wurde, fand ich weder frei von Kali noch von Bleioxyd.

Hier verdient auch noch die Bemerkung von Leonhardi (in Macquers chymisch. Wörterbuche, 2te Aufl. 1791 B. 7 p. 360), »dafs die Zinkblumen in dephlogistisirter Salzsäure fast ganz schwarz würden«, eine Erwähnung. Man sieht nicht wohl ein, wie das Chlor eine schwarze Färbung des Zinkoxyds selbst bewirken könne. Die Sache wird aber dadurch klar, dafs das beigemengte Bleioxyd in Hyperoxyd

verwandelt und Eisenoxyd abgeschieden werden mufs. Leitet man durch Wasser, worin sich Zinkblumen aus gewöhnlichem Zink suspendirt befinden, anhaltend Chlorgas, so löst sich das Zinkoxyd völlig zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf, während die in Hyperoxyde übergehenden Metalloxyde zurückbleiben. Bei unserm Versuche färbte auch wirklich die kleine Menge von Bleihyperoxyd u. Eisenoxyd das Zinkoxyd anfangs grau, überhaupt dunkel. Das zur Absonderung des dunkelbraunen Niederschlags gediente Filter hinterliefs beim Verbrennen eine Asche, welche mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre nicht allein den blafsgelben Beschlag des Bleies, sondern auch kleine, aber deutliche Bleikörner gab.

Die Prüfung der Zinkblumen auf Eisenoxyd wird am besten mit der salzsauren Auflösung derselben vorgenommen, da das geglühte Eisenoxyd von der Salpetersäure wenig oder gar nicht aufgenommen wird. Das vorzüglichste Reagens, das hier angewandt werden kann, ist Aetzammoniak im Ueberschufs. Jede Spur von Eisenoxyd setzt sich in der Ruhe in braunen Flocken ab, die aber manchmal nur hellbraun erscheinen, wahrscheinlich wegen eines Rückhaltes von Zinkoxyd, oder von einem der übrigen Oxyde. Aufserdem kann man auch der salzsauren Auflösung etwas kohlensaures Natron hinzusetzen, und dann durch Chlorgas alles Zinkoxyd wieder auflösen. Eisenoxyd, so wie auch Bleihyperoxyd, werden hierbei hinterbleiben.

Eine Prüfung des durch Calcination bereiteten Zinkoxyds auf Kalk ist insofern nicht überflüssig, als das Schlämmen desselben mit kalkhaltigem Wasser eine Verunreinigung mit dieser Erde veranlafst. Man braucht nur die mit einem guten Uebermaafse von Aetzammoniak versetzte salpetersaure oder salzsaure Auflösung, aus welcher das Blei durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zuvor entfernt worden, mit

ein wenig Oxalsäure oder oxalsaurem Kali zu versetzen. Jede kleine Menge von Kalk wird an einer bald entstehenden Trübung erkannt. Oxalsaures Zinkoxydammoniak fällt erst dann in deutlichen Nadeln, oder überhaupt krystallinisch nieder, wenn die Menge der Oxalsäure zu grofs ist, oder das freie Ammoniak aus offenstehenden Gefäfsen entweichen kann.

II. Zincum oxydatum album purum.

Aus dem Vorhergehenden geht, wie ich glaube, zur Genüge hervor, dafs die ältere Darstellung des officinellen Zinkoxydes nur unter der Bedingung wieder eingeführt werden kann und darf, dafs ein völlig reines Zink zur Calcination angewendet werde. Da die Gewinnung eines reinen Zinkmetalls, wenigstens zur Zeit noch, sehr schwierig ist, so erscheint es wichtig genug zu untersuchen, ob und in wie weit die Meinung, der auch einige der Verfasser der Beantwortungen der fünften Preisfrage der Hagen-Buchholzschen Stiftung (diese Annalen a. a. O.) beipflichten, begründet ist, dafs auf nassem Wege weder leicht, noch überhaupt ein reines Zinkoxyd darzustellen sey.

§. 1. Zunächst hat man besondere Schwierigkeiten in der Darstellung einer von allen fremden Metallen freien Zinksolution finden wollen, die aber, wie micht dünkt, gar nicht vorhanden sind.

1) Der gemeine Zinkvitriol, welchen Duflos (Neues Jahrbuch der Ch. u. Ph. B. 6 p. 299) neuerdings wieder in Anwendung gebracht hat, mufs seines Gehaltes an erdigen Bestandtheilen wegen, ganz ausgeschlossen bleiben, zumal da das Material zur Zusammensetzung des Vitriols aus seinen Bestandtheilen in sehr niedrigem Preise steht. Mit vollem Rechte schreiben daher auch alle Pharmacopöen die Auflö-

sung des metallischen Zinks und zwar in verdünnter Schwefelsäure vor. Die englische Schwefelsäure eignet sich vorzugsweise zu dieser Auflösung, da nur ein ansehnlicher Gehalt der Säure an Kalk dieselbe unbrauchbar machen würde. Vorzüglicher ist immer die destillirte Schwefelsäure, mit deren Hülfe die Verunreinigung des Oxyds mit Kalk gänzlich vermieden werden kann. Das nordhäuser Vitriolöl enthält oftmals Alaunerde und ist deshalb weniger empfehlungswerth. Nach de la Rive (Poggendorffs Annalen B. 19 pag. 221) löst sich das käufliche Zink am besten in einer verdünnten Schwefelsäure auf, welche zwischen 30 und 40 Proc. Schwefelsäurehydrat von 1,848 spec. Gewicht enthält. Die Auflöslichkeit des reinen Zinks ist nach de la Rive viel geringer, wird aber schon durch ½ Proc. Eisen, und so auch durch die fremden Metalle in dem käuflichen Zink sehr gesteigert. Am besten thut man, Zinkstückchen oder granulirtes Zink, das jetzt häufig im Handel vorkommt, mit der verdünnten Schwefelsäure in einer Schale oder offnen Flasche zu übergieſsen und die vollständige Sättigung der Säure abzuwarten. Die Anwendung von Wärme ist eher nachtheilig als nützlich, da bei langsamer Einwirkung der Säure auf das Zink weniger Eisen aufgelöst zu werden scheint. Man löst diese oder auch die als Nebenprodukt bei der Entwickelung von Wasserstoffgas gewonnene Auflösung mehrere Wochen oder überhaupt so lange über granulirtem Zink oder Zinkstückchen weilen, bis auch beim Anrütteln der Flüssigkeit keine namhafte Gasentwickelung mehr stattfindet, wo alsdann die Säure hinreichend gesättigt ist. Sämmtliche fremde Metalle, sowohl die in dem Zink als auch die in der Schwefelsäure, welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbar sind, werden bei der längern Berührung der Zinkauflösung mit überschüssigem Zink vollkommen abgeschieden.

Nach Martius (Buchners Repertorium B. 41) soll zwar eine längere Einwirkung des Zinks auf die Auflösung, selbst im Verlauf von 13 Monaten, nicht genügen, die fremden Metalle aus der Auflösung zu entfernen, was aber nur Beziehung haben kann auf die aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle. In Uebereinstimmung mit der Erfahrung von Schindler (Geigers Magazin B. 36; Pharmac. Centralbl. 1832 Nr. 10), mufs ich vielmehr behaupten, dafs eine solche Auflösung durchaus keine Fällung von fremden Schwefelmetallen durch Schwefelwasserstoff erleidet. Säuert man dieselbe aber nicht hinreichend mit reiner Schwefelsäure an, so fällt Schwefelzink nieder. Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs zur Reinigung der dargestellten Zinkvitriolauflösung, welche von Hermann (Jahrb. der Chem. u. Ph. neue Reihe B. 16), Veltmann (Berliner Jahrbuch B. 29), Greve (Brandes Archiv B. 22) u. A. anempfohlen worden ist, mag man indessen zur gröfsern Sicherheit nicht unterlassen; nothwendig aber wird sie alsdann, wenn das Zink schnell und ohne Rückstand von Zink aufgelöst wurde. Unpassend darf man es jedoch nennen, wenn (nach Fischers Handbuch der pharm. Praxis 1826) erst Chlorgas und dann Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung geleitet wird, da die Wirkungen dieser beiden Gasarten eine entgegengesetzte und sich aufhebende ist. Auch ist wohl zu berücksichtigen, dafs die Flüssigkeit wieder vollkommen von Schwefelwasserstoff befreit werden mufs, bevor das Oxyd gefällt wird. Dulk (dessen Pharmacopoea borussica 2. Aufl. B. 2 p. 836) räth an, zur gänzlichen Entfernung der fällbaren fremden Metalle das Zink aus der Flüssigkeit hervorragen zu lassen, was aber zur Bildung von basischem Salze und zur Oxydation der fremden Metalle Gelegenheit geben kann, ohne dafs davon ein besonderer Nutzen zu erwarten wäre.

Die mit granulirtem Zink längere Zeit hindurch in Berührung gebliebene Auflösung liefert beim Abdampfen bis zum Krystallisationspunkte einen von überschüssiger Säure freien Zinkvitriol, welcher oftmals, besonders bei langsam erfolgter Auflösung des Zinks, nur unbedeutende Spuren von Eisenoxydul als einzige fremde Beimischung enthält. Entweder kommt bei dem fortwährenden Ueberschusse des Zinks das Eisen gar nicht in Auflösung, oder es wird unter Einfluſs des atmosphärischen Sauerstoffs als basisches Eisenoxydsalz durch das Zink nach und nach wieder gefällt. Der so dargestellte Zinkvitriol eignet sich daher auch vollkommen zu allen medicinischen Zwecken, und es ist sehr zu billigen, daſs die neue Preuſsische Pharmacopöe (Editio V p. 268) denselben ausdrücklich als officinell vorschreibt.

Ohne vorgenommene weitere Reinigung kann man diesen Zinkvitriol auch zur Darstellung eines Zinkoxyds benutzen, das häufig nicht mehr, öfter noch weniger Eisenoxyd enthält, als die gemeinen Flor. Zinci per calcinationem.

2) Mit Leichtigkeit können indessen auch diese letzten Reste von Eisenoxydul aus der Auflösung entfernt werden, wenn man in dieselbe zur Hervorbringung eines ziemlich starken Niederschlages die nöthige Menge von aufgelöstem kohlensaurem Natron gieſst, und dann so lange Chlorgas hindurchleitet, *bis fast alles Zinkoxyd wieder aufgelöst ist,* und der Niederschlag eine braune, oder von dem zurückgelassenen Zinkoxyde auch nur hellbraune Farbe angenommen hat. Den Untersuchungen zufolge, welche in anderweitiger Beziehung schon vor längerer Zeit bei uns angestellt wurden, löset sich von den, aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalloxyden, dem Zink-, Eisen-, Mangan-, Cobalt- und Nickel-Oxyde nur allein das erstere auf, wenn Chlorgas durch eine diese Oxyde enthaltende Flüssigkeit strömt, worin zugleich freies Alkali oder

suspendirtes Zinkoxyd oder kohlensaures Zinkoxyd enthalten ist. Die andern Metalle, und so auch der Analogie nach, das Eisen, werden hierbei als Hyperoxyde völlig abgeschieden. Bei der Einwirkung des Chlors auf die Metalloxyde unter Concurrenz von Wasser kommen mehrere noch problematische Erscheinungen vor, zu denen insbesondere die Auflösung des Eisenoxydhydrats in wässrigem Chlor gehört. Diese Auflösung, welche ich (siehe chemische Tabellen zur Analyse unorganischer Verbindungen 2te Aufl. 1832 Taf. I) Chloreisenoxyd nenne, zeichnet sich sehr aus durch die leichte und vollständige Zersetzbarkeit und Fällung des Eisenoxyds durch viele Salze, und auch durch Chlorzinkoxyd.

Das angegebene Verfahren läſst sich zwar durch Anwendung von Chlornatron, welches auch von Schindler und Duflos hierzu benutzt wird, abkürzen; indessen muſs ich vor der Hand bei dem, übrigens gar nicht umständlichen Hineinleiten von Chlorgas in die Flüssigkeit beharren. Soll nämlich das Chlornatron kräftig genug wirken, so muſs die Flüssigkeit überschüssige Säure enthalten, und mit ziemlich viel Chlornatron versetzt werden, wodurch ein guter Theil des Zinkoxyds niedergeschlagen wird. Auch ist das aus Chlorkalk dargestellte Chlornatron nicht zu empfehlen, da es gewöhnlich etwas Kalk enthält, und so bliebe auch nichts anderes übrig, als dasselbe auf directem Wege zu bereiten. Aus demselben Grunde kann man auch die von Hermann angegebene Methode zur Reinigung des schwefelsauren Zinkoxyds mittelst Chlorkalk durchaus nicht anempfehlen, da es unmöglich ist, aus dem schwefelsauren Zinkoxyde allen Kalk wieder zu entfernen. Aus solchem Zinkvitriol bereitetes Oxyd habe ich noch jederzeit mehr und weniger kalkhaltig gefunden. Veltmann (Berliner Jahrbuch B. 29) räth an, zur Entfernung des Eisens und Mangans die Vitriolauflösung mit Chlorwasser zu vermischen, und alsdann mit reinem Zink-

oxyde zu digeriren. Abgesehen davon, daſs die Wirkung des Chlors hier nur schwach seyn kann, möchte dieses Verfahren bei Reinigung gröſserer Quantitäten Vitriols auch in Rücksicht der Gefäſse zur Digestion seine Schwierigkeit haben. Wenn Chlorgas genug vorhanden ist, so wirkt das Zinkoxyd übrigens ganz so wie ein Alkali, das Eisenoxyd fällend, und die einer höhern Oxydation fähigen Metalle in Hyperoxyde verwandelnd.

3) Dieser Methode schlieſst sich die von der Pharmac. Hannoverana (Editio nova 1832) aufgenommene an, nach welcher das Eisenoxydul vor der Digestion mit Zinkoxyd durch Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt wird. Am besten thut man, das aus einem kleinen Theile der Auflösung gefällte frische Zinkoxydhydrat oder basische kohlensaure Zinkoxyd anzuwenden, und die Krystallisation des Vitriols durch Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure zu den durch die Digestion mit Zinkoxyd gewöhnlich basisch gewordenen Salzen, zu befördern. Indessen ist diese Reinigungsart bei gröſseren Mengen von Zinkvitriol etwas umständlich, während die von mir beschriebene bei jeder Menge ohne Umstände und in irdenen oder hölzernen Gefäſsen vorgenommen werden kann, was doch für die Darstellung im Groſsen nicht unwichtig ist. Obgleich dieser Vortheil klar vorliegt, so will ich doch anführen, daſs Herr Retschy, einer meiner fleiſsigen Zuhörer, der mir thätige Hülfe bei diesen Arbeiten und Untersuchungen erwiesen hat, unsere Methode auch zur Reinigung einer groſsen, ungefähr 3 Pfund Zinkoxyd enthaltenden Quantität von aufgelöstem schwefelsaurem Zinkoxyd ohne Schwierigkeit anwandte. Ist es indessen die Absicht, ganz reinen Zinkvitriol zu anderm Behufe als zur Gewinnung des Zinkoxyds darzustellen, und sollte dazu die durch Stehen über Zink gereinigte Auflösung nicht genügen: so würde es, da man niemals groſse Mengen davon nöthig haben wird,

gewifs am zweckmäfsigsten seyn, reines, durch Fällung bereitetes Zinkoxyd in verdünnter reiner Schwefelsäure aufzulösen. Hierdurch würde auch die schwerlich ganz zu vermeidende Einmengung von Salpetersäure vermieden. Wenn übrigens Schindler (Magazin für Pharmac. Bd. 36 S. 75) den Einwand macht, dafs durch die Salpetersäure nicht alles Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, und mithin durch das Zinkoxyd nicht fällbar gemacht werde, so sieht man zum wenigsten daran, dafs es hierbei auf gehörige Concentration der Flüssigkeit, hinreichende Temperatur und die gehörige Menge von Salpetersäure ankomme. Diese Umstände zu beachten hat mich auch eigene Erfahrung belehrt.

Nach Geiger (Handbuch d. Pharmacie 3te Aufl. Th. I p. 444) ist zwar die vorangehende höhere Oxydation des Eisens gar nicht erforderlich; allein da dieselbe doch vorangehen mufs, und nur auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs geschehen kann: so mufs das Kochen mit Zink sehr lange fortgesetzt werden, wobei aber schwer lösliches basisches schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt werden dürfte.

4) Ganz ähnlich ist die zur Bereitung des Zinkoxyds von der Pharmacop. Borussica (Edit. V p. 267) vorgeschriebene Reinigung des Zinkvitriols. Man soll nämlich den Vitriol mit ⅑ seines Gewichtes Salpeter glühen, und dann aus der geglühten Masse das von Eisen befreiete Zinksalz mit Wasser ausziehen. Diese zuerst von Buchholz vorgeschlagene Methode der Reinigung des Zinkvitriols fanden aber Schindler, so wie auch Dulk (dessen Pharm. Borussica 2te Aufl. B. 2 p. 335) unzulänglich. Der Vorschlag von Geiger, anstatt des salpetersauren Kalis salpetersauren Baryt oder salpetersaures Ammoniak anzuwenden, dürfte wohl nur bei Darstellungen kleiner Mengen von Zinkoxyd eine Anwendung finden.

5) Auf die Fällbarkeit des Eisenoxyds und die Nichtfällbarkeit des Zinkoxyds aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure durch Gerbestoff hat Dulk (a. a. O. p. 837) eine Reinigung des Zinkvitriols von seinem Gehalte an Eisen gegründet. Die Bemerkung dazu von Schindler, dafs die Auflösung des Vitriols, ehe der Zusatz des Auszugs von Galläpfeln oder einer andern gerbestoffhaltigen Substanz erfolge, erst durch Zinkoxyd basisch gemacht werden müsse, bewahrheitet wenigstens die Erfahrung, dafs der Niederschlag des Eisens durch Gerbestoff von freier Säure in Auflösung zurückgehalten werde. Die Nothwendigkeit, die Auflösung wieder zur Trockne abzudampfen, in dem Rückstande die organischen Substanzen durch Glühen zu zerstören, so wie auch die Modificationen des Verfahrens, welche neuerdings Welcker (diese Annal. B. 4 H. I p. 84) angegeben hat, und die besonders in der Mitbenutzung von Eiweifs bestehen, (vergl. auch diese Annalen B. 7 H. 1 p. 23 lassen schon die ziemliche Umständlichkeit dieser Methode zur Reinigung des schwefelsauren Zinkoxyds von Eisen in voraus erkennen.

6) Endlich verdient auch das von Martius (Buchners Repert. B. 41 p. 203; Pharm. Centralbl. 1832 Nro. 26 p. 410) angegebene Verfahren einer Erwähnung. Dieses besteht in der vollständigen Sättigung der Vitriolauflösung mit kohlensaurem Zinkoxyde und in nachfolgender Fällung des Eisens mit Schwefelkalilösung. Es ist zu bezweifeln, dafs das Eisen abgeschieden werde, so lange die Flüssigkeit noch sauer reagirt; indem das Zink viel früher, und noch aus ziemlich stark sauer reagirenden Auflösungen schon durch Schwefelwasserstoff zum Theil gefällt wird. Jedenfalls ist sehr darauf zu achten, dafs vor der Fällung des Zinkoxyds keine Spur von Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit zurückbleibe.

Sämmtliche angeführte Methoden beziehen sich nur auf die Reinigung des schwefelsauren Zinkoxydes, da dieses Zink-

salz nicht allein am leichtesten darzustellen ist, sondern auch häufig als Nebenprodukt, z. B. in den Platin-Zündmaschinen abfällt. Jedoch hat man auch hin und wieder, theils um die fremden Metalle aus dem Zink nicht mit aufzulösen, theils um ein weifses Zinkoxyd zu erhalten, nach einander Essigsäure Salpetersäure und Salzsäure zur Auflösung des Zinks vorgeschlagen. In anderer Absicht, nämlich, um die Beimischung von Schwefelsäure in dem gefällten Zinkoxyde gänzlich zu beseitigen, habe ich auch diese Auflösungen auf ihre Tauglichkeit zur Darstellung des Zinkoxyds geprüft.

7) Der Vorschlag von Frank, das Zink in Essigsäure aufzulösen, ist wenig geeignet, in die Praxis eingeführt zu werden. Dagegen war aber zu vermuthen, dafs das aus Bleizucker und metallischem Zink dargestellte essigsaure Zinkoxyd, wenn dasselbe zuvor von seinem etwaigen Rückhalte von Bleioxyd durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff befreiet worden, eine bequeme Anwendung gestatten möchte. Auch hat wirklich das aus solcher Auflösung bereitete Zinkoxyd ein vorzüglich schönes Ansehen, ist aber seines fast unvermeidlichen Gehaltes an Bleioxyd wegen, ganz und gar zu verwerfen. Die Menge des zurückgehaltenen Bleioxyds entspricht der Menge von Schwefelsäure, welche entweder schon im Bleizucker sich befindet, oder gar leicht durch das Wasser oder auf andere Weise bei Darstellungen im Grofsen in die Flüssigkeit gelangt. Die blofse Berührung der Flüssigkeit mit Zink reicht nicht aus, alles Blei zu entfernen. Durch Schwefelwasserstoff wird nun zwar aus der mit Essigsäure stark angesäuerten Flüssigkeit, aufser reichlich niederfallendem Schwefelzink, meistens noch viel Schwefelblei gefällt, aber nicht mehr, als noch Bleioxyd an Essigsäure gebunden in Auflösung ist. Dagegen bleibt das zufällig an Schwefelsäure gebundene Bleioxyd unangegriffen. Dieses geht daraus hervor, dafs der völlig weifse Niederschlag

von Schwefelzink, welchen ein erneuertes Hineinleiten von Schwefelwasserstoff bewirkt, zwar auf Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure mit grauer Färbung der Flüssigkeit, auf Zusatz von Schwefelsäure aber nur mit weifser Trübung von schwefelsaurem Bleioxyd wieder aufgelöst wird. Chlorbaryum weist andererseits die dem Bleioxyde entsprechende Menge von Schwefelsäure in der Flüssigkeit nach, wodurch denn die Erscheinung, dafs eher vielmehr das Zinkoxyd als der letzte Rest von Bleioxyd aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, ihre, wie es scheint, wahre Deutung erhält.

8) Die Salpetersäure, in hinreichend verdünntem Zustande, eignet sich recht gut zur Auflösung gröfserer Mengen von Zink. Um die Säure jedoch möglichst zu sättigen, und nicht allzuviel Eisen mit in Auflösung zu bekommen, kann man die Flüssigkeit zuletzt mit etwas Zinkblumen digeriren, wodurch das Eisen völlig abgeschieden wird, wenn die Digestion lange genug gewährt hatte. Die mit Wasser verdünnte Auflösung, welche vom basischen Salze gewöhnlich trübe ist, und einen Zusatz von Salpetersäure verlangt, gibt beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas erst einen grauen und dann blafsgelben Niederschlag von Schwefelblei, Schwefelcadmium und auch Schwefelzink, da nicht genug freie Säure vorwaltet, die Fällung des letztern ganz zu verhindern. Auch dürfte die Säure nicht sehr stark vorwalten, um das etwa gebildete schwefelsaure Bleioxyd aus der Flüssigkeit mit zu entfernen. Eine anderweitige Behandlung der Flüssigkeit ist nicht erforderlich, sondern man braucht nur, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Kochen zu Anfang der Fällung des Zinkoxyds, den zuerst entstandenen geringen Niederschlag abzusondern, um dadurch einen Rückhalt von Eisenoxyd zu entfernen. Uebrigens kann man auch

hier die Reinigung der Auflösung von Eisen durch kohlensaures Natron und Chlor vornehmen.

9) Leichter ist die Darstellung einer reinen Auflösung des Chlorzinks, und vortheilhafter in Ansehung des Preises zugleich, da die gemeine Salzsäure zur Auflösung des Zinks vollkommen tauglich ist. Man verdünnt die Säure mäfsig stark und giefst sie auf die Quantität von Zink, welche man aufzulösen gedenkt. Wird die Einwirkung der Säure wegen zunehmender Concentration der Flüssigkeit vermindert, so kann man die Auflösung mit etwas überschüssigem Zink eine kurze Zeit hindurch kochen, und auch noch mit demselben stehen lassen. Alle fremden Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbar sind, werden so aus der Flüssigkeit entfernt, theils durch das Zink, theils durch den Schwefelwasserstoff, welcher sich während des Auflösens des gemeinen Zinks in verdünnter Salzsäure entwickelt. Zu gröfserer Sicherheit kann man die Auflösung, nachdem sie etwas verdünnt, und mit so viel reiner Salzsäure, als zur Aufnahme des niederfallenden basischen Chlorzinks nöthig ist, versetzt worden, mit wenig Schwefelwasserstoff behandeln. Man bekommt hier jedoch meistens nur einen ganz weifsen Niederschlag von etwas Schwefelzink. Ist der freie Schwefelwasserstoff durch Stehenlassen oder Erhitzen der Flüssigkeit entfernt, so reinigt man die Auflösung von Eisen durch Chlorgas, nachdem zuvor durch kohlensaures Natron eine kleine Menge Zinkoxyd gefällt worden ist. Diese Flüssigkeit trübt sich nach der Filtration leicht beim Verdünnen oder Erwärmen von dem in Auflösung befindlichen Chlorzinkoxyd, daher mufs dieselbe mit etwas reiner Salzsäure versetzt werden. Auf diese Weise kann man leicht gröfsere Quantitäten von reinem Chlorzink bereiten, wie auch ein Versuch mit 21 Unz. metallischen Zinks zeigte. Der Ueberschufs von Chlor in den Auflösungen des Zinks

beeinträchtigt die Fällung des Oxyds gar nicht, es ist jedoch bequemer durch Hinstellen der Flüssigkeit an die Luft den gröſsten Theil des Chlors entweichen zu lassen.

§. 2. Gröſsere Schwierigkeiten erheben sich bei der Fällung des Zinkoxyds, wenn die Einmengung von Salzen und Alkalien gänzlich vermieden werden soll. Je weniger das über diesen Punkt Bekannte unter sich in Einklang zu bringen war, desto mehr schienen ins Einzelne gehende Versuche nothwendig, um zu gröſserer Bestimmtheit der Manipulationen zu gelangen. Die meisten Vorschriften der Pharmacopöen und die meisten Angaben der Chemiker und Pharmaceuten, welche diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit widmeten, stimmen darin mit einander überein, daſs die Auflösung des reinen Zinkvitriols mit kohlensaurem Natron so lange versetzt werden müsse, bis alles Zinkoxyd als kohlensaures Zinkoxyd gefällt worden sey. Der Niederschlag müsse vollständig ausgewaschen, getrocknet und bis zur Entweichung aller Kohlensäure geglüht, das geglühte Oxyd aber in gut schlieſsenden Gefäſsen aufbewahrt werden. Man sieht, daſs hier verschiedene Fragen aufgeworfen werden können, die ich aufs neue durch neue Versuche zu beantworten bemüht gewesen bin. Erstlich fragte es sich, ob das schwefelsaure Zinkoxyd das beste Zinksalz und das kohlensaure Natron das beste Fällungsmittel sey; hierauf, ob ein Ueberschuſs des Zinksalzes oder des Fällungsmittels Einfluſs auf die Reinheit des Oxyds habe; ferner, ob die Fällung in der Wärme oder in der Kälte vorzuziehen sey, theils die Arbeit zu erleichtern, theils ein reineres und sehr lockeres Oxyd zu erzielen; dann, ob die Niederschläge durch die kohlensauren Alkalien in der Kälte und in der Wärme gleiche Zusammensetzung haben, weil vielleicht daraus geschlossen werden könnte, welcher Niederschlag das reinere und leichtere Oxyd gebe; ferner, ob und wie die Niederschläge durch Auswa-

schen mit Wasser *vollständig* von anhängender Säure u. Alkali befreiet werden können; ferner, ob ein vollständiges Austrocknen der Niederschläge dem Glühen vorangehen müsse, und ob eine verschiedene Temperatur beim Glühen dem Oxyde abweichende Eigenschaften, namentlich hinsichtlich seiner Farbe und seines Aggregatzustandes, ertheilen könne, und endlich ob ein sehr sorgfältiges Abhalten der Luft von dem Zinkoxyde wirklich so nothwendig sey, wie man herkömmlich zu glauben pflegt. Diese einzelnen Fragen hoffe ich durch Mittheilung der Versuche selbst am besten zu erledigen.

1) Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Kali. — Dieses Alkali eignet sich schon deshalb nicht zur Fällung des Zinkoxyds, weil dasselbe eine, der auflösenden Wirkung des Wassers widerstehende Verbindung mit dem Zinkoxyd eingeht, ohne dafs jedoch zu sagen wäre, ob die Verbindung nach bestimmten quantitativen Verhältnissen stattfindet. Die Dazwischenkunft einer Säure, vielleicht nicht einmal der Kohlensäure, scheint für die Verbindung nicht erforderlich; denn wenn man Zinkblumen oder anderes von Alkali freies Zinkoxyd mit einfach oder zweifach kohlensaurem Kali kocht, so nimmt dasselbe eine alkalische Reaction an, welche auch durch lange fortgesetztes Auswaschen des Oxyds mit kaltem und heifsem Wasser nicht wieder aufgehoben werden kann. Das kohlensaure Kali ist aber auch darum als Fällungsmittel für das Zinkoxyd untauglich, weil man wohl nicht leicht das reine kohlensaure Kali anwenden möchte, sondern statt desselben die gereinigte Pottasche benutzt, welche bekanntermaafsen niemals rein von kieselsaurem Kali ist. Unvermeidlich mufs hier kieselsaures Zinkoxyd gebildet werden, besonders in der Glühhitze, dessen Kieselerde als gelatinöse Flokken beim Auflösen des Oxyds in Salpetersäure gröfstentheils abgeschieden wird.

2) Fällung des Zinkoxyds mit kohlensaurem Natron in der Wärme. — Das Natron verbindet sich, wie das Kali, mit dem Zinkoxyde, jedoch weniger leicht und weniger innig. Werden Zinkblumen mehrere Stunden hindurch mit kohlensaurem Natron gekocht, so nehmen sie wohl eine alkalische Reaction an, allein durch ein recht anhaltendes Auswaschen derselben mit heifsem Wasser kann das Alkali bis auf eine kaum merkliche Spur wieder fortgeschafft werden. Fügt man der ziemlich concentrirten Auflösung des kohlensauren Natrons noch schwefelsaures Natron bei, so wird während langen Kochens nicht allein Natron, sondern auch eine geringe Menge von Schwefelsäure von dem Zinkoxyd aufgenommen und mit Energie zurückgehalten. Ein so behandeltes, aber gut ausgesüfstes Oxyd wird auch durch Glühen, besonders durch heftiges, merklich bräunlich gelb gefärbt und dichter. Die Färbung kann man indessen auch zum Theil auf Rechnung des Eisenoxyds setzen, welches in dem durch Brennen dargestellten Zinkoxyd, wie gewöhnlich, so auch hier enthalten war.

Kann nun, diesen mehrmals wiederholten Versuchen zufolge, das Zinkoxyd der kochenden Auflösung von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron etwas Natron und Schwefelsäure entziehen, so mufs sich auch von beiden ein Rückhalt in dem, durch überschüssiges kohlensaures Natron in der Wärme gefällten Zinkoxyde befinden. Es gelang mir auch wirklich nicht, durch sehr langes und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages ein Zinkoxyd darzustellen, das auf nasses Curcumapapier gelegt, dasselbe nicht noch merklich gebräunt, und dessen Auflösung in Salzsäure nicht noch eine namhafte Trübung mit Chlorbaryum gegeben hätte. Es fügte sich auch, dafs ich gleichzeitig ein sogenanntes Zincum oxydatum album purum aus einer sehr ausgezeichneten chemischen Fabrik prüfen konnte. Das im Aeufsern dem

meinigen wenig nachstehende Oxyd zeigte ebenfalls eine alkalische Reaction, aber eine viel stärkere, und enthielt auch etwas Schwefelsäure. Aufserdem fand sich in beiden Oxyden eine geringe Menge Kalk, obgleich das selbst bereitete Oxyd theils mit destillirtem, theils mit Regenwasser ohne Zweifel besser hatte ausgesüfst werden können.

Wenn nun, wie es scheint, die Methode der Fällung des Zinkoxyds in der Wärme zwar sehr häufig angewendet wird, aber nicht tadelfrei ist: so schien es möglich, dieselbe dadurch zu verbessern, dafs man das Oxyd von diesen Beimengungen durch Anwendung schwacher Säure befreite. Es wurde daher das gefällte und gut ausgewaschene kohlensaure Zinkoxyd in Wasser suspendirt und in die Flüssigkeit zwölf Stunden lang, durch Gährung des Zuckers entwickelte Kohlensäure geleitet. Obgleich die Flüssigkeit sauer reagirte, so zeigte dennoch das Oxyd nach dem Aussüfsen und Glühen eine, wenn auch geringe, alkalische Reaction, und keine Verringerung des Gehaltes an Schwefelsäure. Das Oxyd erschien übrigens weifs, war aber nicht ganz locker. Nicht viel besser fiel das Resultat aus, als das durch Glühen desselben kohlensauren Salzes gewonnene Oxyd mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure ziemlich lange bei mäfsiger Wärme digerirt, und mit schwach saurem Wasser ausgewaschen worden war. Das wieder geglühte Oxyd war dichter und hart geworden, enthielt zwar keine Schwefelsäure, dagegen aber noch ein wenig Alkali. Aus diesen Versuchen geht denn auch hervor, dafs das Natron, wenigstens in dem geglühten Oxyde, nicht mehr an Kohlensäure, sondern an Zinkoxyd selbst gebunden ist. Die Bemerkung von Schindler, dafs das Zinkoxydkali von Wasser aufgelöst werde, und durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft seine alkalische Reaction verliere, kann auf jenen Rückhalt

von Natron in dem in der Wärme gefällten Zinkoxyd ihre volle Anwendung nicht finden.

Uebrigens wird die Fällung am besten so vorgenommen, daſs man zu der etwa 1/20 ihres Gewichtes Zinkvitriol enthaltenden, in einer Porcellanschale bis zum Kochen erhitzten Auflösung unter Umrühren kohlensaures Natron bis zur entschieden alkalischen Reaction hinzufügt, und die Flüssigkeit alsdann nur noch ein wenig kocht. Unter Entweichen der meisten Kohlensäure senkt sich der Niederschlag leicht, und durch Uebergieſsen desselben mit Wasser kann derselbe schon in der Schale etwas ausgewaschen werden. Schindler hält für besser, die Auflösung des kohlensauren Natrons in einem kupfernen Kessel zu erwärmen, und demselben dann die erwärmte Auflösung des Zinkvitriols hinzuzusetzen, so daſs noch etwas von dem Fällungsmittel überschüssig bleibt. Der Angabe Schindlers (Magazin für Pharmac. Band 36 S. 78 ff.) gemäſs bildet sich beim Kochen der Flüssigkeit weder basisches schwefelsaures Zinkoxyd, noch nimmt das Zinkoxyd Natron auf, was aber meine Versuche nicht bestätigen. Indessen ist es völlig richtig, daſs, wenn ein Ueberschuſs von kohlensaurem Natron, wie Berzelius empfiehlt, angewendet wird, das Erhitzen der Flüssigkeit nicht unterlassen werden darf, weil man sonst ein an Natron und Schwefelsäure viel reicheres und gänzlich unbrauchbares Oxyd bekommt. Das Auswaschen des Niederschlags auf gewöhnliche Weise ist eine nicht geringe Schwierigkeit, die aber gänzlich vermieden wird, wenn man den Niederschlag in kleinen Portionen auf ein Seihetuch von Leinewand legt und denselben nach Zusammenschlagen des Tuches mit der Hand gelinde auspreſst, ganz so, wie die Pflanzenauszüge colirt zu werden pflegen. Die Leinwand läſst so gut wie gar nichts von dem Niederschlage hindurchgehen. Wird das ausgepreſste kohlensaure Zinkoxyd 3 bis 4 Mal mit frischem Was-

ser übergossen, und zugleich in einer Reibschale oder mit der Hand möglichst fein wieder zertheilt, und jedesmal nicht allzustark ausgeprefst, wodurch der Niederschlag sehr fest zusammenballen würde: so ist in kürzester Zeit das Auswaschen desselben so vollständig beendigt, als es überhaupt zu erreichen möglich ist. Fast unentbehrlich scheint mir diese Art des Auswaschens aber bei den in der Kälte dargestellten, sehr voluminösen Niederschlägen des kohlensauren Zinkoxyds. Nach völligem Austrocknen bei etwa 20° Wärme erscheint das kohlensaure Zinkoxyd ziemlich compact, liefert aber in mäfsig starker Rothglühhitze ein lockeres, weifses, nur einen schwachen Stich ins Citronengelbe zeigendes Oxyd. Viel dichter wird dasselbe aber, wenn das kohlensaure Salz allzustark ausgeprefst und vor dem Glühen nicht, so weit es angeht, vollkommen ausgetrocknet ist. Dieses Oxyd ist auch, wenn man den geringen Rückhalt von Natron und Schwefelsäure, so wie auch eine Spur von Kalk, wie bisher, nicht berücksichtigt, ganz tadellos. Setzt man das Oxyd einem heftigen Glühfeuer aus, so vermindert sich seine Lockerheit nur in sehr geringem Grade. Und daraus ergibt sich auch, dafs es einem reinen Zinkoxyde nicht wesentlich schade, wenn, was freilich unnütz ist, auch die Glühhitze bis zu dem Grade verstärkt würde, welchen wir in unsern gewöhnlichen Glühöfen hervorzubringen im Stande sind.

Da aber jenen Rückhalt von Alkali und Säure gänzlich zu beseitigen gerade der Zweck dieser Versuche war, so wurde die nach oben angegebener Weise gereinigte Auflösung des Chlorzinks zur Fällung des kohlensauren Zinkoxyds ganz auf dieselbe Weise angewendet. Das erhaltene Zinkoxyd war auch in der That sehr locker, und von weifser, ein wenig ins Grünlichgraue sich hinneigender Farbe; allein dasselbe zeigte ebenfalls eine schwach alkalische Reaction, so wie auch einen geringen Rückhalt von Chlor.

Um endlich genaue Kenntnifs zu bekommen von der Zusammensetzung des in der Wärme gefällten kohlensauren Zinkoxyds, und des daraus bereiteten Zinkoxyds wurden noch mehrere analytische Untersuchungen vorgenommen, welche zur Vermeidung von Wiederholung und zur bessern Uebersicht weiterhin, zugleich mit andern ähnlichen Untersuchungen, angegeben werden sollen.

3) Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Ammoniak in der Wärme. — Von dem Fällungsmittel wurde der erhitzten Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds so viel hinzugefügt, als zur Fällung des Oxyds ausreichte. Der Niederschlag gab im gut ausgewaschenen und getrockneten Zustande durch Glühen ein zwar weifses, aber doch etwas dichtes Oxyd, in welchem sich eine nicht ganz unbedeutende Menge Schwefelsäure nachweisen liefs. Auf nasses Curcumapapier äufserte dasselbe eine kaum wahrnehmbare alkalische Reaction, die man dem Oxyde selbst zuschreiben mufs.

4) Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Natron in der Kälte. — Nach den angeführten Versuchen scheint es also nicht möglich, durch Fällung des Oxyds in der Wärme ein von Alkali und Säure ganz freies Zinkoxyd darstellen zu können. Dem Anrathen von Berzelius gemäfs einen Ueberschufs von Alkali bei der Fällung in der Kälte anzuwenden, um die Bildung von basischem schwefelsaurem Zinkoxyd zu vermeiden, konnte man jedoch hoffen, zu einem bessern Resultate zu gelangen. Es wurde daher eine Zinkvitriolauflösung mit kohlensaurem Natron bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt. Der Niederschlag war aber sehr schleimig, liefs sich auch nur sehr schwierig einigermafsen gut aussüfsen, wurde beim Trocknen sehr hart, und gab durch Glühen ein hartes, körniges, mit Natron und Schwefelsäure stark verunreinigtes Oxyd. In kalter Salpetersäure löste sich dasselbe nur langsam auf, und trat, auch nach-

dem es zerrieben worden, zwar an Wasser viel Natron, aber *kein* Zinkoxydnatron ab. Auch nach lange anhaltendem Auswaschen blieb das Oxyd körnig, und zeigte fortwährend eine, obgleich nur schwache alkalische Reaction.

Dagegen fiel das Resultat sehr günstig aus, als der Ueberschufs des kohlensauren Natrons beim Fällen des Oxyds sorgfältig vermieden wurde. Nachdem mehrere Versuche dieser Art vorgenommen worden, ergab sich folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste, daher dasselbe auch jetzt vorzugsweise von uns befolgt wird. Die gereinigte Zinkvitriollösung wird so weit mit Wasser verdünnt, dafs der durch kohlensaures Natron bewirkte Niederschlag die Flüssigkeit nicht verdickt, sondern noch Flüssiges absondern läfst. Eine stärkere Verdünnung schadet dagegen nichts, sondern ist selbst vortheilhaft. Hierauf wird so viel von aufgelöstem kohlensaurem Natron unter beständigem Umrühren hinzugefügt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral reagirt, und das Curcumapapier erst beim Trocknen an der Luft braun wird, zum Beweise der Gegenwart von zweifach kohlensaurem Natron in der Flüssigkeit. Das krystallinisch erscheinende basische kohlensaure Zinkoxyd sondert sich schnell ab, und kann auf einem leinenen Seihetuche durch Ausdrücken mit den Händen leicht und schnell ausgewaschen werden. Die Flüssigkeit enthält nur noch unbedeutende Mengen von Zinkoxyd, und gibt daher mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak nur einen geringen Niederschlag. Dieses basische kohlensaure Zinkoxyd ist, wie die unten angeführten Versuche wahrscheinlich machen, durch seinen Gehalt an Kohlensäure zwar verschieden von dem in der Wärme gefällten, nach dem Auswaschen und starkem Auspressen ist es aber ganz wie dieses, *drittel kohlensaures* Zinkoxyd. Nach dem Trocknen bei etwa 20° C. erscheint das Salz locker, und liefert durch Glühen bei mäfsiger Rothglühhitze ein ungemein

lockeres Oxyd, das eine weifse, sehr schwach ins Gelbliche sich ziehende Farbe besitzt, eine kaum merkliche alkalische Reaction auf nasses Curcumapapier ausübt, und eine höchst geringe Menge von Schwefelsäure und kaum merkbare Spuren von Kalk enthält.

Hiernach hätte man freilich jede weiteren Versuche zur Darstellung eines reinen Zinkoxyds sparen können; indessen konnte doch vielleicht die Benutzung anderer Säuren auch die geringe Verunreinigung mit Schwefelsäure, wenn man sie noch als solche ansehen wollte, ebenfalls vermeiden.

Bei Anwendung des essigsauren Zinkoxyds, das aus essigsaurem Bleioxyd dargestellt worden, wurde auch wirklich ein eben so lockeres Oxyd von weifser, schwach ins Gelbliche spielender Farbe erhalten. Dasselbe reagirte nur schwach alkalisch, was von einer kleinen Menge nicht völlig ausgewaschenen essigsauren Natrons herrühren mochte, und die Spuren von Schwefelsäure welche sich darin fanden, waren entweder von dem gewöhnlichen kohlensauren Natron hineingebracht, oder sie waren an Bleioxyd gebunden, von welchem, wie oben bemerkt worden, die Auflösung durch Schwefelwasserstoff nicht befreiet werden kann, und die auch in dem Zinkoxyde wieder angetroffen wurden. Eine mit Schwefelwasserstoff und mit Chlor gereinigte Auflösung des Chlorzinks diente hierauf zur Fällung des Zinkoxyds in der Kälte mit eben ausreichendem kohlensaurem Natron. Das voluminöse, krystallinisch erscheinende, basische kohlensaure Zinkoxyd gab nach dem Trocknen und Glühen ein sehr lockeres Oxyd, das aber nicht ganz so weifs war als das aus der schwefelsauren oder salpetersauren Auflösung herrührende. Uebrigens aber reagirte dasselbe nicht alkalisch, enthielt nur Spuren von Chlor und keine Schwefelsäure. Als Ursache der, übrigens sehr geringen, gelblichen Färbung möchte man einen anfänglichen Rückhalt von Chlor

ansehen, zumal, da bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak dieselbe Flüssigkeit ein völlig weifses, sehr lockeres und ganz reines Oxyd lieferte.

Endlich wurde nun auch noch aus salpetersaurem Zinkoxyd zu dessen Reinigung, wie oben angeführt wurde, blos Schwefelwasserstoff, aber kein Chlor benutzt worden, das Zinkoxyd in der Kälte mit eben ausreichendem kohlensaurem Natron niedergeschlagen. Der voluminöse Niederschlag war nach dem Trocknen sehr locker und hinterliefs nach dem Glühen ein sehr lockeres und leichtes Oxyd von weifser, schwach ins Gelbliche geneigter Farbe. Dasselbe zeigte eine kaum wahrnehmbare alkalische Reaction, und enthielt weder Schwefelsäure noch eine andere Säure.

Da Schindlers Annahme zufolge, ein fremdes, bis jetzt noch nicht isolirtes Metalloxyd die gelbliche Farbe des Zinkoxyds bewirkt, so wurde, da dasselbe nur durch einfach kohlensaures Alkali vorzugsweise fällbar seyn soll, die durch das Seihetuch gegossene, und nur noch schwach trübe Flüssigkeit von der Fällung des Zinkoxyds erhitzt, wodurch dann noch, ohne dafs die Flüssigkeit merklich alkalisch wurde, ein ganz geringer Niederschlag entstand. Nach dem Glühen desselben hinterblieb ein lockeres Oxyd von weifser, jedoch etwas mehr ins Gelbliche geneigter Farbe, als bei dem in der Kälte gefällten Oxyde. Die Ursache der Färbung hätte man um so eher wohl einer fremden Beimengung zuschreiben mögen, als nur Spuren von Schwefelsäure, Natron und Kalk in dem Oxyde nachgewiesen werden konnten. Bis ein gelb färbendes Metalloxyd nachgewiesen seyn wird, mufs man aber den Grund dieser gelblichen Färbung in der verschiedenen Entstehungsweise des Niederschlages suchen.

6) Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Ammoniak in der Kälte. — Obgleich die angeführten Versuche überzeugend darthun, dafs die Fällung des Oxyds in der Kälte

mit eben ausreichendem kohlensaurem Natron, also eigentlich mit zweifach kohlensaurem Natron, ein sehr lockeres und reines Oxyd liefert und daher besondere Empfehlung verdient: so schien es doch noch von Werth, zu untersuchen, ob nicht durch Anwendung von kohlensaurem Ammoniak als Fällungsmittel ein, auch von den erwähnten geringfügigen Beimengungen reines Oxyd dargestellt werden könnte. Der Erfolg war auch vollkommen befriedigend, und es leidet keinen Zweifel, dafs, wenn das bisher übliche Verfahren zur Darstellung des Zinkoxyds hiernach modificirt wird, ein allen Anforderungen vollkommen genügendes, vorzügliches Präparat dargestellt werden kann.

Die Fällungen wurden übrigens mit denselben schwefelsauren, essigsauren, salzsauren und salpetersauren Auflösungen, welche vorhin benutzt worden, angestellt. Waren die Flüssigkeiten stark sauer, so wurde zur Abkürzung der Arbeit der gröfste Theil der freien Säure zuerst mit Aetzammoniak gesättigt, und hierauf bis zur *völligen Neutralität* der Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak hinzugefügt. Augenscheinlich war die Entwickelung von Kohlensäure hier stärker, als bei Anwendung von kohlensaurem Natron, während das niederfallende kohlensaure Zinkoxyd eben so voluminös und krystallinisch erschien, wie bei Benutzung jenes Fällungsmittels. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser auf dem leinenen Seihetuche, nach dem Trocknen und Glühen war das Zinkoxyd aus allen vier Auflösungen fast ganz dasselbe.

Das aus der schwefelsauren Auflösung erhaltene kohlensaure Zinkoxyd steht der kohlensauren Magnesia in der weifsen Farbe und Lockerheit kaum nach. Das Oxyd selbst ist ungemein locker, weifs, kaum mit einem Stich ins Gelbliche, reagirt ganz unmerklich alkalisch, und nur höchst geringe Spuren von Schwefelsäure können als die einzige Verunreinigung desselben gelten.

Das Oxyd aus der essigsauren Auflösung fand ich ebenfalls sehr locker, es reagirte unmerklich alkalisch und war ganz weiſs mit einem schwachen Stich ins Gelbliche. Seines Rückhaltes von Bleioxyd wegen ist dasselbe aber ganz verwerflich.

Das aus einer salpetersauren Auflösung, welche zuvor auch mit Chlor behandelt worden, gewonnene Oxyd erschien nach dem Glühen ebenfalls weiſs, war aber nicht sehr lokker, weil wahrscheinlich ein Rückhalt von salpetersaurem Ammoniak beim Glühen des Oxyds sich zersetzte und das Oxyd verdichtete. Uebrigens enthielt dasselbe kaum Spuren von Schwefelsäure und Chlor, und gleich den übrigen durch Fällung gewonnenen Arten des Zinkoxyds, keine Spur von Bleioxyd.

Aus der salzsauren Auflösung wurde in mehreren Versuchen das lockerste, weiſseste, kaum einen Stich ins Gelbliche zeigende Oxyd erhalten. Die kaum wahrnehmbare alkalische Reaction auf nasses Curcumapapier muſs als eine Eigenthümlichkeit dieses sehr fein zertheilten Oxyds betrachtet werden. Nur Spuren von Chlor und kaum merkliche von Schwefelsäure konnten darin nachgewiesen werden. Dieses Oxyd muſs als das vorzüglichere angesehen werden, da es an Lockerheit nicht allein alles übrige durch Fällung gewonnene Zinkoxyd übertrifft, sondern auch bei weitem das durch Calcination des Zinks dargestellte. Die Anwendung von Salzsäure, die nur gemeine seyn kann, und von kohlensaurem Ammoniak vertheuert das Oxyd etwas, was aber, wenigstens bei dem geringen Bedarf des Zinkoxyds zum innern Gebrauche, gar nicht in Betracht kommt.

Die Fortsetzung, die Analysen des kohlensauren Zinkoxyds enthaltend, wird im nächsten Bande der Annal. folgen.

Ueber Ferrum carbonicum

vom

Apotheker Wilkens in Bremen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in 3 Th. Wasser wird in einem eisernen Kessel zum Sieden gebracht, mit etwas überschüssigem kohlensaurem Natrum gefällt, und so lange gekocht, bis der anfangs gallertartige Niederschlag pulverförmig geworden ist. Das Ganze wird auf einen leinenen Beutel gegossen und der an den Seiten durch das Ablaufen der Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kommende Niederschlag anfangs mit einem eisernen Spatel abgekratzt, und so viel wie möglich unter der Flüssigkeit gehalten. Nachdem die Salzlauge gut abgelaufen, wird die sich auf der Oberfläche gebildet habende dünne Oxydlage abgenommen, das übrige kohlensaure Eisenoxydul in eine Realsche Presse gegeben und mit destillirtem Wasser so lange ausgesüſst, bis salpetersaurer Baryt in dem durchgelaufenen keine Trübung hervorbringt. *) (Dies währt gewöhnlich lange. Einmal waren 14 Tage und 13 Pfund Wasser zu circa 3/4 Pf. kohlensaurem Eisenoxydul nöthig, ein andermal 8 Tage und 20 Pf. Wasser.) Hierauf wird der Niederschlag rasch in einen papiernen Beutel, dieser wieder in eine angefeuchtete Blase gegeben und fest zugebunden. Das Ganze wird in einem 50 bis 70° Celsius warmen Orte aufgehängt und so lange in dieser Temperatur gelassen, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet.

---

*) Zum Aussüſsen der meisten Niederschläge eignet sich die Realsche Presse ganz vorzüglich. Die Niederschläge sind gegen Staub geschützt; auch gebraucht man bedeutend weniger destillirtes Wasser.

Ein auf diese Weise dargestelltes kohlensaures Eisenoxydul enthielt 24,23 Proc. Kohlensäure, besafs eine graue Farbe; bei abgehaltener Luft geglüht hinterliefs es ein schwarzes, etwas ins Bläuliche spielendes Pulver, welches vom Magnete angezogen wurde. Dies Eisenoxydul warm an die Luft gebracht ging gleich in rothes Oxyd über; liefs man es aber vorher erkalten, so konnte es Monate lang der Luft ausgesetzt werden, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden.

Das *scharf getrocknete* hohlensaure Eisenoxydul verliert an der Luft sehr langsam seine Kohlensäure. Nach 14 Tagen hatte es nur anderthalb Procent verloren. Auch mit Wasser angefeuchtet zersetzt es sich langsam. Erst nach 4 Tagen, nachdem es abwechselnd angefeuchtet und auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet worden, hatte es seine Kohlensäure verloren. Nimmt man das kohlensaure Eisenoxydul aber zu früh aus der Blase, so dafs es nur scheinbar trocken ist, so zersetzt es sich beim Zerreiben augenblicklich unter bedeutender Wärmeentwicklung.

An einem Orte, wo die Temperatur am Tage 50 bis 70° C. ist, hatte ich eine Blase 14 Tage hängen lassen. Das kohlensaure Eisenoxydul schien mir ganz trocken zu seyn, zersetzte sich aber augenblicklich beim Zerreiben; eine andere Portion, 5 Wochen einer solchen Temper. ausgesetzt, gab in 14 Tagen nur 1½ Proc. Kohlensäure ab, wie oben schon bemerkt worden. Da das kohlensaure Eisenoxydul bei 17° den letzten Antheil Wasser sehr langsam abgibt, so ist es wahrscheinlich zweckmäfsiger, es zuletzt bis zu 100° zu erwärmen.

Zur Darstellung des Aethiops mart. eignet sich das kohlensaure Eisenoxydul recht gut. Man glüht es in einem Tiegel unter Kohlenpulver, nimmt es nach völligem Erkalten heraus und befreit es durch Aussüfsen mit destillirtem Was-

ser von einer Spur kohlensaurem und schwefelsaurem Natrum, welche es stets enthält. *)

Bereitung des Knallquecksilbers.

Herr C. G. del Bue theilt in der Gazetta eclectica di Farmacia, Ver. 1833 231 folgende Nachricht hierüber mit. Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, mit unserm würdigen Freunde, Apotheker Carlo Cremascoli mich zu unterhalten und unter andern auch zu erfahren, dafs er eher wie jeder andere die Umwandlung des ätherischen Kirschlorbeeröls in Benzoesäure mittelst der Wirkung des Sauerstoffs

---

*) Bei einem Versuche im Kleinen, in einem gläsernen Gefäfse angestellt, erhielt man anfangs mit kohlensaurem Natron einen weifslichen Niederschlag, der aber bei überschüssig zugesetztem kohlensaurem Natron schnell in Grauschwarz überging. Man erhitzte und leitete die sich entwickelnden Dämpfe in Kalkwasser; dieses trübte sich schnell und selbst nach 4stündigem Kochen entwickelte sich immer noch Kohlensäure. Die leichte Zerlegbarkeit des künstlichen kohlensauren Eisenoxyduls ergibt sich auch aus diesen Versuchen und es möchte immer höchst schwierig seyn, ein stets gleichförmiges Produkt zu erhalten. Doppelt- oder anderthalb-kohlensaure Alkalien sind aber den einfach sauren vorzuziehen. Man verfährt zweckmäfsig nach Doebereiner (dessen Handbuch der pharmaceutischen Chemie 1831 S. 620). Indessen hält sich auch das aufs sorgfältigste dargestellte Salz nicht und verliert nach und nach seine Kohlensäure. Ich sehe darum nicht ein, warum man sich bemüht ein so unsicheres Mittel darzustellen, zumal therapeutische Versuche über seine Wirksamkeit ganz fehlen. Denn das sogenannte *Ferrum carbonicum* der Neueren ist nichts anderes als unser *Crocus Martis aperitivus*, oder Eisenoxydhydrat, mit wenig kohlensaurem Eisenoxydul. (Vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 34 S. 35 ff.) Gr.

der Luft beobachtet habe u. s. w. Das Verfahren, nach welchem derselbe knallsaures Quecksilber darstellt, ist folgendes mit den Gewichtsverhältnissen:

In eine hinreichend geräumige Flasche gibt man 6 Unzen reine Salpetersäure von 34° B. bei 10° R. und 4 Drachmen gereinigtes Quecksilber und hält sie eine Minute in kochendes Wasser; nach erfolgter Auflösung bringt man die Flasche an einen Ort von ungefähr + 10° R. Temper., und wenn die Flüssigkeit erkaltet ist, vermischt man sie mit 4 Unzen Alkohol von 36° B. bei + 10° R. Man taucht die Flasche dann wieder in kochendes Wasser, und nimmt sie nach 2 bis 3 Minuten heraus, oder wenn dicke weiſse Dämpfe anfangen sich zu bilden. Die Reaction ist dann höchst unbedeutend, man bringt die Flasche an einen kühlen Ort, läſst sie mehre Stunden lang stehen, sammelt darauf den krystallinischen Niederschlag auf ein Filter von Papier, mischt ihn mit einer kleinen Menge Wasser, trocknet unter Flieſspapier, fern von Berührung des Lichtes, und bewahrt in einer hölzernen Schachtel auf. Die Menge des Produkts beträgt 5 Drachmen. *)

Ueber verschiedene Amalgame

von

C. Klauer in Mühlhausen.

Briefauszug.

Als ich vor Kurzem zur Darstellung des von Berzelius hypothetisch angenommenen Ammonium-Metalls, Kalium-

*) Vergl. hiermit die Vorschrift von Liebig in meinem Handbuch der Pharmacie Bd. I 4te Auflage. Gr.

Amalgam auf ein Stückchen Salmiak brachte, und die Bildung des neuen Körpers bewunderte, kam ich auf den Gedanken, auch andere Salze in dieser Beziehung zu untersuchen, ob vielleicht auch das Kalium hier eben so schnell zersetzend wirke. In einem ziemlich grofsen krystallnen Alaun bohrte ich ein Loch und legte darin eine kleine Kugel von Kalium-Amalgam. Augenblicklich bemerkte ich eine starke Reaction; die Kugel gerieth in fortwährende rotirende Bewegung, was wohl fast ½ Stunde dauerte. Nach Aufhören der Einwirkung sah ich, dafs das Quecksilber fast noch dickflüssiger wie vorher aussah und ein neues Amalgam sich gebildet hatte. Ich nahm es heraus, und fand bei der Untersuchung einen nicht unbedeutenden Gehalt an Thonerde.

Auf ähnliche Art zersetzte ich nun schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Eisen. Bei allen Salzen waren die Erscheinungen dieselben. Das Kaliumamalgam zersetzte jedesmal einen Theil des Salzes, und das ausgeschiedene Metall trat mit dem frei gewordenen Quecksilber zu einem neuen Amalgam zusammen. Vortheilhafter ist es bei diesen Versuchen des Natrium-Amalgams sich zu bedienen.

Ueberraschend war mir besonders die Bildung des *Eisenamalgams.* Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Bereitung des Eisenamalgams darbieten, sind bekannt. Mir ist es vollkommen gelungen, auf oben bemerkte Versuche bauend, auf die leichteste Art in wenig Minuten ein schönes Eisenamalgam darzustellen.

Ich bereitete mir eine concentrirte Lösung von reinem schwefelsaurem Eisen, und schüttelte darin ein aus Natrium und Quecksilber frisch bereitetes Amalgam. Nach wenigen Augenblicken hatte sich das neu gebildete Amalgam am Boden als eine dicke, flüssige, silberglänzende Masse abgelagert, die früher grüne Auflösung war in eine helle Flüssigkeit verwandelt, worin gelbe Flocken von Eisenoxyd herumschwam-

men, das durch etwas beim Amalgame befindliches Natrium-oxyd abgeschieden war.

Das Eisenamalgam ist silberweifs, zähe, dickflüssig und läfst sich in kleine Kügelchen zerdrücken. Legt man sie auf Papier und hält einen Magnet darüber, so folgen sie demselben sehr leicht nach allen Richtungen, was wohl der deutlichste Beweis ist, dafs wirklich Eisen im Amalgam sich befindet. Uebrigens habe ich mich auch von der bestimmten Gegenwart des Eisens auf chemischem Wege vollkommen überzeugt. An der Luft zersetzt sich das Amalgam bald und die Oberfläche überzieht sich mit einer gelben Oxydhaut.

Auf ähnliche Art lassen sich aus allen Salzen, die eine metallische Basis haben, die Grundlagen mit dem Quecksilber auf die leichteste Art in wenig Minuten darzustellen. So habe ich aus dem salzsauren Baryt Baryum-Amalgam, aus dem salzsauren Kalk Calcium-Amalgam u. s. w. dargestellt.

Aus dem Magnium-Amalgam, welches ich durch Zersetzung der schwefelsauren Magnesia-Auflösung bereitete, liefs sich durch Destillation das Magnium metallisch darstellen.

Robiquet's Verfahren zur Darstellung von künstlichem Ultramarin.

Nach folgender Methode erhält man auf eine wohlfeile Weise Ultramarin. 1 Kaolin, 1½ Schwefel und 1½ trocknes reines basisch kohlensaures Natron werden vermengt und in einer lutirten Retorte von Steingut allmälig bis zum Aufhören der Dämpfe erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen und man findet im Innern derselben eine grüne schwammige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit absorbirt, und in dem Maafse, wie dieses geschieht, nach und

nach lasurblau wird Durch Auslaugen mit Wasser löst sich der überschüssige Schwefel auf, und ein Pulver bleibt ungelöst zurück, welches die schönste lasurblaue Farbe besitzt. Das Auslaugen mit Wasser wird so oft wiederholt, bis es sich völlig klar zeigt, und das hierauf getrocknete Pulver nochmals zum Rothglühen erhitzt, um den überschüssigen Schwefel auszutreiben.

Das auf diese Weise erhaltene Ultramarin besitzt eine sehr angenehme lasurblaue Farbe, die zwar nicht so dunkel und glänzend ist, wie Herrn Guimet's Ultramarin, vielleicht aber gerade deshalb in manchen Fällen ihre Vorzüge haben dürfte.

Der Glanz und purpurrothe Stich des Guimetschen Ultramarins, die beim natürlichen Ultramarin nicht so hervortreten, rühren vielleicht von den beim Raffiniren verwendeten Körpern her. Beim Erhitzen verliert es nämlich den Stich ins Purpurrothe, und geschieht das Erhitzen in einer Röhre, so bemerkt man einige ölige Streifen abfliefsen, die nur von organischen Substanzen herrühren können.

Ueber Inulin

von

L. Clamor Marquart in Bonn.

§. 1.

Bei Bereitung des Inulins aus den Knollen *) der Georgina variabilis Willd. boten sich einige Umstände dar, wel-

*) Die sogenannten Knollen der Georgina sind keine eigentlichen Knollen, sondern eine radix fasciculata incrassata; der erste Ausdruck ward der allgemeinen Verständlichkeit wegen beibehalten.

che, vielleicht der Mittheilung nicht ganz unwerth, in diesen Blättern einen Platz finden mögen. Die nächste Veranlassung zu unserer Arbeit war ein Aufsatz des Herrn Prof. Liebig in diesen Annalen, Band II. S. 235. Wenn unsere Resultate theilweise von denen jenes allgemein geehrten Mannes abweichen, so nehmen wir um so weniger Anstand diese hier mitzutheilen, als derselbe schon in jenem Aufsatze auf die, durch das Alter bedingte, große Verschiedenheit der Georginenknollen aufmerksam machte.

§. 2

Der erste Versuch zu dem 50 Unzen *ältere* und *jüngere*, im Herbst gesammelte, geschälte und gewaschene Georginenknollen, in einem Marmormörser zerstoßen, der Brei mit zehn Quart Regenwasser gemischt und auf ein Haarsieb gebracht wurde, schlug völlig fehl. Die durchgelaufene Flüssigkeit war wenig gefärbt, opalisirend und setzte 1½ Unzen eines rothen faserigen Pulvers ab. Die von diesem getrennte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, schied wenig Eiweißstoff ab und ward noch warm durch Flanell geseihet. Nach dem Erkalten ließ sie eine geringe Menge eines hellbräunlichen zarten Pulvers theilweise fallen, welches samt dem noch in der Flasche suspendirten auf einem Filter gesammelt, nach dem Trocknen eine braune fast hornartige Masse darstellte und sich wie unreines Inulin verhielt.

§. 3.

Andere 2 Pf. Knollen wurden geschält und ganz so behandelt, wie Herr Prof. Liebig angibt. Nach dem Kneten und Waschen des Breis auf einem Haarsiebe bis zur Erschöpfung hatte derselbe 75 Proc. verloren. Die milchige Flüssigkeit stand bei 6° R. vergebens einige Zeit zum Absetzen, wobei die reine milchweiße Farbe mehr ins Schmutzige überging. Einen Theil derselben kochten wir daher auf und erhielten aus der jetzt klar filtrirten Flüssigkeit erst nach

einiger Zeit einen blendend weifsen, nachher zu erwähnenden Niederschlag. — Vermischen des noch nicht gekochten Inulinbreies mit gleichen Theilen Alkohol half eben so wenig zum Trennen des Inulins als Verdünnen mit Wasser und um es im nicht veränderten Zustande haben zu wollen, mufsten wir zur langwierigen Operation des Filtrirens schreiten, setzten aber zugleich einen andern Theil der milchigen Flüssigkeit einer Kälte von einigen Graden aus. Die völlig gefrorne Masse brachten wir nachher in eine warme Stube und fanden nach dem Aufthauen das Inulin völlig abgesetzt. Es läfst sich dann leicht auf einem Filter sammeln, mufs aber immer zum Abwaschen, noch im feuchten Zustande vom Filter genommen, mit reinem Wasser angerieben und diese Operation bis zum völligen Auswaschen wiederholt werden. — Die von dem Inulin getrennte Flüssigkeit reagirt schwach sauer, wird aber durch Eisenchlorid, Thierleim und Alkohol nicht verändert. — Das so erhaltene Inulin stellt im feuchten Zustande eine ins Bräunliche spielende breiartige Masse dar, welche sich durchs Trocknen innig mit der Papierfaser verbindet und daher noch feucht vom Filter genommen werden mufs, um auf Porcellan- oder Glasgefäfsen völlig ausgetrocknet zu werden. Es war dann eine halbdurchsichtige hornartige Masse von hellbrauner Farbe, welche sich schwer zu einem hellgelblichen Pulver zerreiben läfst und ohngefähr 12 Procent der angewandten Knollen betrug.

§. 4.

11 Unzen geschälte Georginen-Knollen wurden zerrieben und mit Wasser kurze Zeit gekocht; das Dekokt setzte nach einigen Tagen bei 10 bis 12° R. ein gelbliches Pulver ab, welches nach dem Trocknen braun hornartig wurde und sich wie unreines Inulin verhielt; es wog 1½ Drachme. Die von diesem Pulver abgegossene Flüssigkeit einer Temperatur von + 3 bis 4° R. ausgesetzt, liefs nach und nach ein blendend

weifses Pulver aus der gelblichen Flüssigkeit fallen, welches sich an die Seitenwände und den Boden des Glasgefäfses ziemlich fest anlegte, um durch Abgiefsen und Waschen mit destillirtem Wasser völlig gereinigt werden zu können. Es mufs mit der nämlichen Vorsicht wie oben angegeben, getrocknet werden und stellt dann eine weifse fast durchsichtige hornartige Masse dar.

§. 5.

Endlich befolgte ich auch noch das von Payen (Journ. de Pharm. Tom. IX p. 391) beschriebene Verfahren *) zur Darstellung des Dahlins ganz genau und erhielt ein Präparat, welches dem im vorigen Paragr. beschriebenen völlig gleich kommt, daher man zur Darstellung desselben den dort angezeigten viel kürzern Weg befolgen kann.

§. 6.

Da sich das nach der Methode des vorigen Paragraphs bereitete Dahlin völlig so verhielt, wie das nach §. 4 bereitete Inulin, so werden wir der Kürze und nachher zu erörternder Gründe wegen diese Substanz einstweilen *Sinistrin* nennen, die im §. 3 erhaltene aber als *Synantherin* näher zu erkennen suchen. Durch die gütige Unterstützung des Hrn. Professor Nees von Esenbeck war es uns möglich,

*) Es besteht darin, dafs man die gewaschenen Georginenknollen zerreibt und den Brei auf einem Filter von Wolle mit seinem 2fachen Gewichte Wasser übergiefst. (Die ablaufende Flüssigkeit ist trübe bräunlich weifs und gesteht nach einiger Zeit zu einer gallertähnlichen Masse, enthält daher gewifs den gröfsten Theil des Inulins.) Den auf dem Filter gebliebenen Brei soll man dann mit Wasser und 5 Proc. Kreide eine halbe Stunde sieden, coliren und auspressen, die zu ¾ Theil abgedampfte Abkochung mit 4 Procent Thierkohle und 2 Proc. zu Schaum geschlagenem Eiweifs behandeln und das Ganze filtriren. Die zum Häutchen abgedampfte Flüssigkeit läfst nach dem Erkalten das Dahlin fallen, welches mit reinem Wasser völlig ausgewaschen wird.

die frisch bereiteten Präparate mikroscopisch untersuchen zu können. Es zeigte sich hierdurch, daſs das in §. 3 ohne Kochen erhaltene Synantherin aus äuſserst kleinen *durchsichtigen* Kügelchen bestehe, welche eben dieser Durchsichtigkeit wegen kaum zu bemerken sind. Die in §. 4 und 5 erhaltenen Substanzen waren von einander nicht zu unterscheiden, wichen aber bedeutend von dem ohne Wärmeeinwirkung bereiteten Synantherin ab. Die Kügelchen des Sinistrins zeigten sich noch kleiner und waren, wahrscheinlich als Folge einer Gerinnung, undurchsichtig weiſs.

§. 7.

Trocknes Synantherin in gewöhnlicher Temperatur mit Wasser übergossen, zerfällt nach einiger Zeit und stellt wieder eine milchige Flüssigkeit dar, welche sich von der ursprünglich aus den Knollen erhaltenen nicht unterscheidet. *) Durch Aufkochen löst sich der gröſste Theil des Synantherins; das Ungelöste ward mit Wasser möglichst abgewaschen und zeigte sich unter dem Mikroscope als aus durchsichtigen zarten Faden (Pflanzenfaser) und noch zartern Häutchen bestehend, welche ohne Zweifel als Integumente der in der Siedhitze zerplatzten Synantherin-Kügelchen zu betrachten sind. Die von den Integumenten abfiltrirte Flüssigkeit läſst nach einigen Tagen ein blendend weiſses Pulver fallen, wie

*) Dieses in Wasser suspendirte Synantherin wird von Jodlösung blau gefärbt; hierdurch wäre dann wohl die Annahme Raspails (Mem. sur la fécule, dans les Ann. des sc. nat. 1825): das Inulin sey mit dem Stärkmehle identisch, und die blaue Färbung des Stärkmehls durch Jod rühre nicht von der eigenthümlichen Beschaffenheit des Stärkmehls her, sondern werde durch die Gegenwart einer fremden und flüchtigen Substanz veranlaſst, welche durch die Verdunstung verschwinde, als zweifelhaft anzusehen; da auch schon Guibourt (Journ. de Pharm. 1829 p. 130) die Gegenwart dieses flüchtigen Princips läugnet.

schon in §. 3 beobachtet wurde, das sich als Sinistrin zu erkennen gab.

Wird *trocknes Sinistrin* eben so behandelt, zerfällt es weit eher und löst sich bei 60° R. völlig zu einer farblosen Flüssigkeit.

§. 8.

Von *concentrirter Schwefelsäure* wird das Synantherin, wie auch das Sinistrin anfangs unter geringer Wärme-Entwicklung mit brauner Farbe gelöst und endlich völlig verkohlt. — *Salpetersäure* von 1,200 spec. Gew. löst das *Synantherin* leicht und ohne Gasentwickelung, während die Integumente gelb gefärbt zurückbleiben. In der Siedhitze werden auch diese endlich völlig zerstört, aber *Sinistrin* bildete in der Kälte mit Salpetersäure eine wasserhelle Lösung; zum Kochen erhitzt entwickelte dieselbe, eben wie die des Synantherins, reichlich Stickstoffoxyd. Diese Lösung (nach dem Sieden) mit Ammoniak gesättigt, färbte sich gelblich; die neutrale Flüssigkeit gab mit Chlorcalcium keinen, mit essigsaurem Blei einen sehr reichlichen Niederschlag. — *Verdünnte Schwefelsäure* machte das Synantherin und Sinistrin leichter zerfallen und löste beide schon theilweise in der Kälte. Bei 80° R. löste sie das Sinistrin völlig, das Synantherin hinterliefs die als Flocken erscheinenden Integumente. Je nach dem kürzere oder längere Zeit andauernden Sieden konnte man durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali eine gröfsere oder geringere Menge Sinistrin wieder erhalten, da sich nach den früheren Erfahrungen Payens durch eine solche Behandlung unkrystallisirbarer Zucker bildet. — In *kohlensaurer* Kalilösung zerging das Sinistrin wie schmelzendes Wachs, ebenso das Synantherin mit Hinterlassung der mehrerwähnten Häutchen, welche auch durch Sieden nicht verschwanden. Die Lösungen waren ungefärbt und liefsen durch vorsichtige Sättigung mit Schwefelsäure das

Aufgelöste nicht fallen. — *Aetzkaliflüssigkeit* verhielt sich ebenso. — *Aetzammoniak, kohlensaures Ammoniak* und *kohlensaures Natron* schienen im aufgelösten Zustande nur wie Wasser zu wirken.

§. 9.

Die in der Wärme bereitete Lösung des Synantherins verhielt sich gegen Reagentien wie die wässrige Lösung des Sinistrins; zur Vermeidung von Wiederholungen erlauben wir uns daher, auf die angeführte Abhandlung Payens pag. 387 — 391 zu verweisen, welches wir hinsichtlich der Eigenschaften des Dahlins in allen Theilen bestätigt fanden.

§. 10.

Hieraus ginge nun hervor, daſs das mit *Synantherin* bezeichnete Satzmehl als ein *unveränderter* Bestandtheil (oder Bildungstheil) der Georginen-Knollen betrachtet werden müsse und aus kleinen Kügelchen bestehe, deren zarte Integumente beim Sieden mit Wasser zerreiſsen. Der austretende, geronnene, und in kaltem Wasser wenig lösliche Inhalt dieser Kügelchen wäre dann der bisher unter den Namen: *Inulin, Dahlin* u. s. w. bekannte Stoff, der sich nur in den Wurzeln vieler Pflanzen der 19ten Linneischen Klasse oder der natürlichen Familie der Compositae Dec. Synanthereae Rich. fand. Dieses Inulin ward immer durch Auskochen dargestellt und man kann daher wohl annehmen, daſs es immer ein Produkt der Einwirkung siedenden Wassers auf obiges Synantherin war, welchen Namen wir wegen seiner allgemeinen Verbreitung in jener Familie für zweckmäſsig und bezeichnend hielten.

§. 11.

In neuester Zeit stellten Biot und Persoz (diese Annalen Band VI S. 209) durch Erhitzen des Stärkmehls mit verdünnter Schwefelsäure das *Dextrin* dar und bemerkten, daſs sich dieser Stoff auch durch Erhitzung des Stärk-

mehls mit blofsem Wasser bereiten lasse. Diese Operation bewirkt ebenfalls ein Zerreifsen der stärkern Integumente der Stärkmehlkügelchen, und durch Vergleichung der angegebenen Eigenschaften des *Dextrins* mit unserm *Sinistrin* wird die nahe Verwandschaft beider um so mehr hervortreten. — Die wässrige Lösung des Dextrins dreht bekanntlich die Polarisationsebene *rechts* (daher der Name) während nach Biot und Persoz die Auflösung des Inulins *in heifsem Wasser* die Polarisationsebene *links* kehrt. Da nun der Name Inulin schon längst der allgemeinern Verbreitung dieses Stoffes wegen unpassend war und seine wahre Stellung und nahe Verwandschaft zum Dextrin sich deutlich zu erkennen gibt, so stehen wir nicht an, der Analogie nach die Bezeichnung „Sinistrin« in Vorschlag zu bringen. — Das Dextrin unterscheidet sich ferner vom Sinistrin durch das Verhalten seiner Lösung zum Jod. Wässrige Jodlösung färbt nämlich diese Lösung des Dextrins *weinroth*, während die Lösung des Sinistrins nicht davon verändert wird. Auch soll nach den Entdeckern basisch essigsaures Blei die Dextrinlösung weifs fällen, *) während die Sinistrinlösung nicht davon verändert wird.

Biot und Persoz bemerkten selbst schon die nahe Verwandschaft ihres Dextrins mit unserm Sinistrin; sie sagen: »wenn man eine filtrirte ganz klare Lösung des Dextrins sich selbst mit oder ohne Luftzutritt überläfst, so bildet sich allmählig ein *weifser pulveriger Niederschlag*, welcher ganz das Ansehen von Inulin hat, und unter dem Mikroscope keine Spur von Stärkmehltegumenten darbietet. Es ist indefs kein wirkliches Inulin, indem die letztere Auflösung in heifsem Wasser die Polarisationsebene *links* kehrt,

*) Sollte diese Erscheinung nicht eine Folge der angewandten Schwefelsäure beim Darstellen des Dextrins seyn? M.

die Auflösung dieses Niederschlags in Wasser aber *rechts.* Was die weitern Beweise für die Analogie beider Stoffe betrifft, so müssen wir auf die angeführten Abhandlungen der Herren Payen, Biot und Persoz verweisen, aus denen die Uebereinstimmung der wesentlichsten Eigenschaften derselben genugsam hervorgeht. *)

§. 12.

Nach dem Niederschreiben dieser Bemerkungen kamen uns die Auszüge aus Raspail nouv. Syst. de Chim. org. 72 76, über Inulin zu Gesichte. Raspail kannte die Darstellung des Inulins (Synantherins) in der Kälte nicht, vermuthet aber schon, daſs bei der Anwendung des kochenden Wassers wenigstens ein theilweises Zerplatzen der Inulinkügelchen und Ausfluſs ihrer löslichen Substanz stattfinden müsse. Wichtiger scheint uns aber die Erfahrung über das *Moosstärkmehl,* dessen durch siedendes Wasser bewirkte Auflösung nach Raspail (gegen Berzelius) durch Jod gebläuet wird. Es ist nach obigen Erfahrungen wohl mit Recht zu vermuthen, daſs *dieses* Moosstärkmehl ebenfalls als ein Produkt zu betrachten sey, dessen ursprüngliche unveränderte Form noch in der Reihe der ächten Satzmehlarten fehlt und fernern Forschungen überlassen bleibt.

---

*) Ueber diesen Gegenstand verdient auch vor allen der § »Stärkmehl« in Decandolles geistreichem Werke über Pflanzen-Physiologie, übers. von Roeper I p. 148 nachgelesen zu werden; nach Raspail sollen nämlich die Wurzeln des Helianthus tuberosus (Topinambour) in den Antillen gezogen, *Stärkmehl,* und in Frankreich gezogen, *Inulin* geben. (? D. R.)

Nachtrag.

Ich kann nicht umhin, hier einen Gegenstand zur Sprache zu bringen, den ich schon in meinem Handbuche der pharm. med. Botanik berührte und der mit dem Inhalte der vorstehenden Abhandlung in naher Beziehung steht. Es ist dies die Frage, was denn eigentlich das sogenannte Bassorin oder Traganthstoff sey. Bekanntlich versteht man unter dieser Benennung den in Wasser nur aufquellenden, aber darin nicht löslichen Theil des Traganths und mehrerer anderer Gummiarten. Wenn man nun den Traganth so lange mit Wasser behandelt, bis alles lösliche Gummi entfernt ist, so bleibt eine zarte flockige Substanz zurück; wird diese bei starker Vergröſserung unter dem Mikroscope betrachtet, so zeigen sich äuſserst zarte Häute, auf denen man kleine Kügelchen bemerkt, die sich mit Jod blau färben, während die Haut selbst ungefärbt bleibt. Auch bei der Betrachtung mit einem sehr vorzüglichen Frauenhoferschen Mikroscope konnte ich keine bestimmtere Struktur dieser Häute wahrnehmen; nur undeutlich erschienen sie, wenn Schatten gegeben wurde, aus *äuſserst kleinen* Bläschen oder Zellchen gebildet. Ebenso zeigten sich auch die zarten Wände der Zellen und die der Gefäſse. Wenn wir nun in unserer Untersuchung über den Ursprung des Traganths weiter gehen wollen, so müssen wir uns erst über dieses Vorkommen des Gummis überhaupt, und über die Gefäſse, in denen wir es finden, verständigen.

Nach der allgemeinen Annahme der Physiologen ist das Gummi, ebenso wie das Harz, in besonderen *(eigenen)* Gefäſsen (den sogenannten Harz- oder Gummigängen) enthalten. Wenn nun dieses Gummi, wie es in vielen Pflanzen, besonders aus der Familie der Leguminosen, Amygdaleen u. a. der Fall ist, sehr reichlich vorhanden und durch ungewöhnliche krankhafte Verhältnisse gleichsam mit Gewalt an die Oberfläche hervorgetrieben wird, so erscheint es getrocknet

unter den verschiedenen Sorten des festen Gummis. Zu den äufsern Veranlassungen, welche das Gummi erzeugen, gehören besonders zufällige oder absichtliche Verletzungen der Rinde und das Aufschwellen des Holzes durch Feuchtigkeit, daher auch namentlich der Traganth nur am Morgen, wenn die Traganthsträucher (Astragalus verus u. A. gummiferus) durch starke Nebel befeuchtet werden, reichlich hervortritt (s. Dec. Phys. deutsche Uebers. p. 146). Unter solchen Verhältnissen finden wir uns nun veranlafst zu der Annahme, dafs der sogenannte Traganthstoff nichts anderes sey, als Bruchstücke zerrissener zarter Wände der Gefäfse oder der anliegenden Zellen, die mit einigen Satzmehlkörnern vermischt, bei dem Hervortreten des Gummis mit herausgetrieben werden und mit ihm verhärten. Eine Haupteigenschaft des organischen Pflanzengewebes ist es, die Feuchtigkeit begierig und in reichlicher Menge einzusaugen und festzuhalten; und dies ist zugleich das vorzüglichste Kennzeichen des Traganthstoffs. Das Amylum wird übrigens nicht überall in derselben Menge im Gummi vorkommen und nur seltner, weil diese Substanz überhaupt nur in seltenen Fällen in der Rinde gefunden wird. *)

Von gleicher Natur wie dieser Traganthstoff sind nun ferner die Integumente des Amylums und des Synantherins, welche als Gummikörnchen, die auf ihrer Oberfläche zu einer mehr oder minder dicken Haut geronnen sind, betrach-

---

*) Ueber die chemische Beschaffenheit des in den Lebensgefäfsen enthaltenen Saftes fehlt es uns noch an Untersuchungen. Wir möchten darin einen schleimigen oder dem Eiweifsstoff ähnlichen Saft mit Amylumkörnchen vermuthen. Nach der Meinung unseres verehrten Freundes, des Herrn Prof. Schulz, hätte dieser Saft mehr die Natur des Kautschucks; die gummiharzigen Säfte sind nach ihm ebenfalls nicht in den Lebensgefäfsen (vasa laticis) sondern in den, gewöhnlich in der Nähe liegenden eigenen Gefäfsen enthalten.

tet werden müssen. — Auch gehört hierher das Amidin, das Hordein, das Moosstärkmehl und das Fruchtmark oder die Pflanzengallerte, die ihre Haupteigenschaft dem vegetabilischen Gewebe verdanken. Verwandte Stoffe sind ferner das Fungin, Pollenin und der Kleber. Die Holzfaser ist blos durch ihre Verhärtung verschieden. Schliefslich mufs ich bemerken, dafs ich mit Vergnügen ähnliche Ansichten Guibourts über die Zusammensetzung des Traganths, im Journ. de Chim. med. enthalten, gelesen habe. N. v. E.

Neue Untersuchungen über die Zusammensetzung des Blutwassers des menschlichen Blutes

von

Dr. Felix Boudet.

(Annales de chimie et de physique, Aout 1833.) *)

Wenn man alle Data zusammenfafst, welche die Wissenschaft über die Zusammensetzung des menschlichen Blutes besitzt, so sieht man, dafs, abgesehen von den nur wenig bekannten Salzen und extraktiven Materien, welche man mit den Namen *Osmazom, unreines milchsaures Natron, schleimig-extractive Materie etc.* bezeichnet hat, die einzigen wirklich bestimmten Substanzen, welche die Analyse in dem Blutwasser nachgewiesen hat, sich auf das Eiweifs, die fette Materie des Gehirns, den Harnstoff und die ölige Materie reduziren, welche letztere Hr. Le Canu 1832 als ein neues unmittelbares Prinzip des Blutes bezeichnet hat. Diese Resultate entsprechen bei weitem nicht der Idee, welche man sich von der Zusammensetzung des Blutes machen mufs, wenn

*) Ein kurzer Auszug aus dieser Arbeit findet sich Bd. VII Seite 250 dieser Annalen. D. R.

man dasselbe mit den meisten Physiologen als die Quelle der ganz fertig gebildeten Materialien der Ernährung und der Sekretionen betrachtet und es ist nicht daran zu zweifeln, dafs die Fortschritte der chemischen Analyse uns eines Tages zur Entdeckung zahlreicher, ihr bis jetzt entgangener Substanzen in dieser Flüssigkeit führen wird. Will man aber diese grofse und wichtige Analyse vollenden, so mufs man die Methode verlassen, welche bis jetzt von dem gröfsten Theile der Chemiker, die sich damit beschäftigten, befolgt wurde, denn diese Methode scheint alles das gegeben zu haben, was sie zu geben im Stande ist und ich zweifle, dafs man den bis jetzt festgestellten Thatsachen neue hinzufügen wird, wenn man fortfährt, der Analyse auf einmal nicht mehr als die 12 bis 15 Unzen Blut zu unterwerfen, welche ein Aderlafs gibt. Die Cirkulation und Wiederersetzung des Bluts geschehen so schnell, dafs dasselbe blos Spuren der dasselbe konstituirenden Materialien zu enthalten braucht, um den Sekretionsorganen oder den Apparaten der Ernährung den Bedarf liefern zu können. Ein Beweis davon ist, dafs ungeachtet der stärkern Urinsekretion und der bedeutenden Quantität Harnstoff, welche der Urin enthält, die HHr. Prevost und Dumas die Gegenwart dieses Princips im Blute nur dadurch nachweisen konnten, dafs sie durch Amputation der Nieren demselben den Ausgang versperrten und ihn so zwangen, sich in dieser Flüssigkeit anzuhäufen. Um daher in der Kenntnifs der Zusammensetzung des Blutes weiterzuschreiten, mufs man künftig der Analyse gröfsere Quantitäten desselben unterwerfen, als es bis jetzt geschehen ist und man wird durch ein Beispiel bald sehen, wie viel Erfolg diese Methode verspricht.

Auf diese verschiedenen Betrachtungen mich stützend habe ich die Analyse unternommen, deren Resultate ich hier vorlegen will. Sie knüpft sich an eine allgemeine Arbeit über das menschliche Blut an, die ich bald bekannt machen

werde und bei welcher ich mir vorsetzte, die Resultate der Untersuchungen, welche diese Flüssigkeit bis jetzt zum Gegenstande hatten, durch Experimente zu verificiren und sie in eine Monographie zusammenzufassen.

Ich suchte hier nicht die Natur der extraktiven Materie kennen zu lernen, welche unter den Substanzen aufgezählt sind, die das Wasser aus dem getrockneten Blutwasser auszieht, sondern ich beschränkte mich ausschliefslich auf die Untersuchung derjenigen Produkte, welche das durch Wasser erschöpfte Blutwasser an Alkohol abtritt und in der Hoffnung, deren Natur um so besser kennen zu lernen, wollte ich meine Untersuchungen erst dann beginnen, nachdem ich mir eine grofse, von der Vereinigung dreier starken Aderlässe erhaltene Quantität Blutwassers verschafft hatte.

Diese Flüssigkeit ward bei gelinder Wärme getrocknet, mit heifsem Wasser ausgezogen, nochmals getrocknet, gepulvert und mit siedendem Alkohol behandelt. Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten waren ungefärbt, trübten sich beim Erkalten und setzten sehr langsam weifse Flocken ab, die abfiltrirt wurden. Diese Flocken hatten ein fettes perlmutterartiges Ansehen und stellten leicht durchscheinende kleine Plättchen dar, allein ohne alle krystallinische Form. Sie schienen mir ein unmittelbares Princip zu seyn; ich bezeichnete es mit dem Namen *Serolin* und werde später wieder darauf zurückkommen.

Der filtrirte Alkohol ward im Wasserbade bis zu ¼ seines Volums abdestillirt und trübte sich beim Erkalten bald weifs milchig, ohne aber einen bemerkenswerthen Niederschlag abzusetzen. Beim Fortsetzen des Verdampfens in einer Schale hinterblieb ein braungelblicher wenig dunkler Rückstand von Terpentin-Konsistenz; er bildete mit Wasser eine Emulsion, schmeckte scharf und besafs einen dem phosphorhaltigen Fett des Gehirns analogen Geruch.

Dieser Rückstand, mit kaltem Alkohol von 36° zusammengerieben, färbte denselben gelb und setzte sich an der Glasröhre gleich einem weichen Harze fest. Ich erneuerte den Alkohol, bis er sich nicht mehr färbte und trennte auf diese Weise 2 Produkte. Das in Alkohol lösliche mufste die ölige Materie des Hr. Le Canu und das andere die fette Materie des Gehirns seyn.

In der That war letztere in kaltem Alkohol unlöslich, in heifsem Alkohol und in Aether hingegen löslich, mit Ausnahme einer sehr geringen Quantität einer rosenfarbigen Materie, welche ihrer geringen Menge wegen nicht studirt werden konnte. Sie krystallisirte in glänzenden Blättchen, reagirte nicht auf die gefärbten Papiere, veränderte sich nicht mit Alkalien, bildete mit kaltem Wasser eine Emulsion und vereinigte mit einem Worte alle von den Herrn Vauquelin und Chevreul dem Hirnfett zugeschriebenen Eigenschaften in sich.

Die alkoholische Auflösung, sich selbst überlassen, setzte nach einiger Zeit krystallinische wie Gallenfett aussehende Blättchen ab, deren Eigenschaften ich weiterhin beschreiben werde. Die von diesen Krystallen getrennte Lösung lieferte beim Verdampfen bis zur Trocknifs einen klebrigen, scharf schmeckenden und in Alkohol sehr löslichen Rückstand; jedoch enthielt derselbe noch Hirnfett, welches ich so viel als möglich mittelst Alkohol von 22° davon trennte, welcher keine bemerkenswerthe Wirkung darauf zu haben scheint. Endlich löste ich ihn in Aether, wodurch einige Spuren salziger Materien abgeschieden wurden.

So gereinigt war dieses neue Produkt weich, merklich durchsichtig, scharf und seifig, jedoch auch etwas nach dem phosphorhaltigen Fett schmeckend, sehr löslich in Alkohol und Aether. Es löste sich merklich in heifsem oder kaltem Wasser, und machte dasselbe schaumig, wie eine wirkliche

Seife; endlich machte es das geröthete Lakmuspapier schnell wieder blau. Nach diesen Charakteren war es mir unmöglich, in diesem Produkte eine ölige Materie zu erkennen und die natürlichste Idee war, dasselbe als eine wahre Seife zu betrachten.

Zur Entscheidung dieser interessanten Frage löste ich die Materie in heifsem Wasser und setzte der Lösung einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu. Sogleich schieden sich reichliche Flocken von der durchsichtigen Flüssigkeit und schmolzen an der Oberfläche gleich einem Oele. Dieses Oel mit heifsem Wasser so lange gewaschen, bis dieses keine Spur Chlorwasserstoffsäure mehr enthielt, röthete stark feuchtes Lakmuspapier, bildete keine Emulsion mehr mit Wasser, löste sich schnell in Alkohol und Aether, welchem es seine saure Reaktion mittheilte und verband sich unmittelbar mit Natron, mit welchem es eine der gewöhnlichen Seifenlösung ähnliche Lösung gab. Ich stellte einige Versuche an, um die Natur dieses sauren Fettes kennen zu lernen; allein die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Produktes und besonders die Gegenwart einer kleinen Menge phosphorhaltigen Fettes, welches ich nicht davon trennen konnte, verhinderten mich, so genaue Kennzeichen zu erhalten, als dafs ich mich darüber aussprechen könnte; nur das möchte ich sagen, dafs diese Materie sehr wahrscheinlich ein Gemisch von Oelsäure und Margarinsäure ist.

Man sah oben, dafs ich bei der Behandlung des alkoholischen Extraktes aus dem Blutwasser mit kaltem Alkohol eine Substanz geschieden hatte, welche sich in der Flüssigkeit bald in Gestalt kleiner krystallinischen dem Gallenfett ähnlich sehenden Blättchen zu Boden setzte. Die Entdeckung der alkalischen Seife, welche diese Krystalle begleitete und welche die Analyse gleichzeitig mit dem Gallenfett in der Galle nachgewiesen hat, bestärkte mich in der Idee, dafs sie

nicht aus dieser Substanz bestehen könnten und obgleich ihr Gewicht kaum 2 Centigrammen betrug, stand ich nicht an, einige Proben damit anzustellen, um diese wichtige Frage aufzuklären.

Von den andern fetten Materien unterscheidet sich das Gallenfett am bestimmtesten durch seinen Schmelzpunkt (+ 137°); nicht ohne lebhaftes Vergnügen fand ich denselben bis auf einen Grad bei den Krystallen wieder, welche ich damit verglich. Nichtsdestoweniger war diese einzige Beobachtung unzulänglich, um die Existenz des Gallenfetts in dem Blute als eine feststehende Thatsache anzusehen, und es waren hierzu noch neue Proben nöthig; allein ich hatte nur so wenig Materie, dafs ich keinen Versuch damit zu unternehmen wagte, aus Furcht, nicht den besten Weg damit einzuschlagen.

In dieser Verlegenheit fragte ich Hr. Chevreul um Rath und stellte unter seinen Augen die nachfolgenden vergleichenden Versuche mit vollkommen reinem Gallenfett aus Gallensteinen und dem problematischen Gallenfett aus dem menschlichen Blute an.

Gallenfett aus Gallensteinen:	*Gallenfett des Blutes:*
Aus Alkohol krystallisirt erscheint es in Gestalt von glänzenden Blättchen	Sein Ansehen hat die gröfseste Aehnlichkeit mit dem des Gallenfetts.
Mit koncentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht röthet es sich unmittelbar und wird wieder weifs, in dem Maafse als die Schwefelsäure durch Anziehen der Feuchtigkeit aus der Luft schwächer wird.	Verhält sich eben so.

Schmilzt bei + 137° Cels.	Schmilzt bei + 135 — 137°
Gibt weder mit kaltem noch mit heifsem Wasser eine Emulsion.	Vertheilt sich leicht in kaltem Wasser und vereinigt sich beim Erwärmen zu Flocken.
6 Stunden lang mit heifsem Kaliwasser behandelt, behält es sein glänzendes krystallinisches Ansehen und wird nicht verändert.	Durch Kaliwasser scheint es keine Veränderung zu erleiden; es schwimmt während der ganzen Dauer der Operation in Flocken in der Flüssigkeit.

In den beiden vorhergehenden Versuchen unterscheidet sich diese Materie von dem Gallensaft der Gallensteine durch ihren flockigen Zustand und die Abwesenheit alles krystallinischen Zustandes, allein dieser Unterschied scheint von dem geringen Gehalte an phosphorhaltigem Fett herzurühren, dessen Geruch sie besitzt. Ich glaube dies um so mehr, als ein künstliches Gemisch von Gallenfett und Gehirnfett sich unter denselben Umständen genau eben so verhielt.

Wenn man dem Kaliwasser, welches man mit dem Gallenfett erhitzte, Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so zeigte sich keine Trübung, woraus hervorgeht, dafs sich keine auflösliche Verbindung von Kali mit dem Fett gebildet hatte.	Dieselbe Beobachtung.
Mit Salpetersäure in der Hitze behandelt wird es zuerst grün, wahrscheinlich weil sich etwas untersalpetrige Säure zwischen seine Theilchen lagert, alsdann wird es gelb. Wenn man, nachdem die Säure bis zur Trocknifs verdampft worden, den Rück-	Verhält sich ebenso; nur ist die alkalische Auflösung etwas dunkler braun. Dieser Unterschied möchte von einer geringen Ungleichheit der, bei den mit einander verglichenen Materien, angewandten Temperatur herrühren.

stand mit sehr verdünntem Kaliwasser behandelt, so erhält man eine dunkelbraun gefärbte Auflösung.	
Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich durch Chlorwasserstoffsäure Flocken ab, welche sich in gelinder Wärme an der Oberfläche der Flüssigkeit als eine braune ölige Materie sammeln.	Dieselbe Beobachtung.

Man sieht aus dieser Vergleichung, wie sehr die in Frage stehende Substanz dem Gallenfett ähnlich ist. Andrerseits beobachtete ich bei deren Vergleichung mit dem phosphorhaltigen Fette des Hirns, dafs wenn letzteres auch Aehnlichkeit in der Krystallisation zeigte, mit koncentrirter Schwefelsäure roth ward und, wie sie, der Einwirkung der Alkalien widerstand, es dennoch nicht denselben Schmelzpunkt hatte, nach dem Schmelzen weich, gelblich und fast durchsichtig blieb, anstatt sogleich seine Undurchsichtigkeit und weifse Farbe wieder anzunehmen, schwerer durch Salpetersäure angegriffen ward und durch Zusatz von Kali keine braune Lösung gab.

Diese, übrigens nur mittelst kleiner Quantitäten Materie beobachteten Unterschieoe sind vielleicht nicht scharf genug, als dafs ich ein bestimmtes Urtheil darüber aussprechen dürfte; ich mufs mich daher darauf beschränken, die Existenz des Gallenfetts in dem Blute als eine sehr wahrscheinliche Thatsache hinzustellen, welche noch der Bestätigung durch in gröfserem Maafsstabe angestellte Versuche bedarf und dies werde ich bald unternehmen.

Jedenfalls ist es gut hier zu bemerken, dafs die aus dem Blute erhaltenen Gallenfettkrystalle aus dem Blutwasser von

8 verschiedenen Individuen herrühren, und dafs ich sie ebenfalls in dem Blute eines Gelbsüchtigen und noch in dem eines 5ten, gesunden Subjekts fand. Diese Bemerkung bezieht sich gleichfalls auf die Seife und scheint mir zu beweisen, dafs diese beiden Substanzen beständig in dem Blute enthalten sind.

Ich darf diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne die Beobachtungen des Hr. Dr. Denis über die Existenz des Gallenfetts in dem menschlichen Blute anzuführen. Derselhe sagt pag. 100 seiner Recherches expérimentales:

»Das Gallenfett ist, wie ich glaube, von den Chemikern noch nicht in dem Blute gefunden worden, jedoch habe ich es darin beobachtet, allein nur in einigen Arten der Flüssigkeit, weshalb ich es für ein Krankheitsprodukt halte. Wenn es in dem zu analysirenden Blute enthalten ist, so schlägt es sich beim Erkalten des Alkohols, welchen man auf die verschiedenen Theile dieser Flüssigkeit wirken liefs, um daraus das phosphorhaltige Fett auszuziehen, in perlmutterglänzenden Flitterchen nieder.«

Nach dieser Stelle ist es augenscheinlich, dafs Hr. Dr. Denis das Gallenfett in dem Blute entdeckt zu haben glaubt. Wenn man jedoch darauf achtet, dafs es derselbe in der Flüssigkeit gefunden haben will, welche das phosphorhaltige Fett enthielt und dafs dieses Fett beim Erkalten des Alkohols, worin es aufgelöst ist, in Flitterchen und glänzenden Plättchen krystallisirt, welche dem Gallenfett sehr ähnlich sind, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs das Gallenfett des Hr. Dr. Denis nichts anders ist, als das phosphorhaltige Fett selbst. Aufserdem gibt derselbe keinen Beweis zur Unterstützung seiner Meinung und scheint keinen Versuch zu deren Verifikation angestellt zu haben. Es geht daraus hervor, dafs sie bis jetzt keinen andern Werth als den einer einfachen Voraussetzung haben konnte, denn er hat auf

keine Weise die Existenz eines Princips in dem Blute festgestellt, welches so interessant und so schwer von den neben demselben in dem Blute enthaltenen Materien zu unterscheiden ist.

Von dem Serolin.

Man erinnert sich, daſs ich mit diesem Namen die weiſse, leicht perlmutterartige Materie bezeichnete, welche sich beim Erkalten des alkoholischen Dekokts von dem eingetrockneten Blutwasser niederschlägt.

Unter dem Mikroskope betrachtet scheint diese Materie aus Fäden zu bestehen, welche stellenweise zu kleinen weiſsen halbdurchsichtigen Kügelchen aufgeschwollen sind, wodurch sie ein rosenkranzähnliches Ansehen bekommen. Sie schmilzt bei + 36°, reagirt nicht auf Reaktionspapiere und färbt sich wie das Gallenfett mit koncentrirter Schwefelsäure roth. Sie bildet mit kaltem Wasser keine Emulsion; erhitzt man das Wasser, so schwimmt sie in Gestalt eines ungefärbten Oels an der Oberfläche.

Schwefeläther löst sie leicht, selbst in der Kälte. Alkohol von 36° löst hingegen in der Siedhitze nur Spuren davon und wirkt in der Kälte nicht im mindesten darauf. 6 Stunden lang mit heiſsem Kaliwasser behandelt scheint sie keine Veränderung zu erleiden, und Chlorwasserstoffsäure bewirkt nicht die geringste Trübung in der alkalischen Flüssigkeit. Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure verändern sie, wie es scheint, durchaus nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme. Erhitzt man sie lange Zeit mit Salpetersäure, so wird sie nicht aufgelöst, wird aber in Kaliwasser nicht auflöslich, welches sie braun färbt. In einem kleinen Glasröhrchen destillirt verbreitet sie einen sehr karakteristischen Geruch, gibt alkalische Dämpfe, einen leichten kohligen Rückstand und scheint sich theilweise zu verflüchtigen.

Die geringe Menge, welche ich von dieser Materie erhalten hatte, erlaubte mir nicht eine gröfsere Anzahl Versuche damit anzustellen, allein die Resultate der eben mitgetheilten scheinen mir hinreichend, sie als ein neues unmittelbares Princip zu karakterisiren und den ihr gegebenen Namen zu rechtfertigen.

Dies sind nun die verschiedenen Substanzen, welche ich mittelst Alkohol aus dem getrockneten Blutwasser ausgezogen habe; man sieht, dafs diese Resultate aufserordentlich diejenigen modificiren, welche dieses Mittel der Analyse bis heute geliefert hat.

Wenn es durch die Untersuchungen des Hr. Chevreul, wie durch die meinigen dargethan ist, dafs das phosphorhaltige Fett des Gehirns in dem Blutwasser vorhanden ist, so ist es, wie es mir scheint, nicht minder gewifs, dafs die von Herrn Le Canu beobachtete Materie nicht mehr unter den Materien dieser Flüssigkeit aufgezählt werden darf, sondern an deren Stelle die alkalische Seife, das Serolin und das Gallenfett. . . . .

Die Geschichte des Serolins ist noch zu wenig vorgerückt, als dafs man aus seiner Entdeckung eine physiologische Folgerung ziehen könnte; nicht also ist es aber mit dem Gallenfett und der alkalischen Seife, welche 2 karakteristische Elemente der Galle ausmachen.

Ich will hier nicht an die zahlreichen Versuche erinnern, welche angestellt wurden um auszumitteln, ob die Galle in dem Blute gegenwärtig sey oder nicht: diese Arbeiten und besonders die des Hr. Le Canu im Jahre 1831 sind dem Geiste eines Jeden gegenwärtig; ich beschränke mich auf die Bemerkung, dafs ich durch die Auffindung einer alkalischen Seife und des Gallenfetts in dem Blute einigermafsen aufser Zweifel gesetzt zu haben glaube, dafs die Galle, oder besser die verschiedenen Substanzen, aus wel-

chen sie besteht, in dieser Flüssigkeit existiren, nicht blos bei den Gelbsüchtigen, sondern auch bei denen im normalen Zustande befindlichen; auch glaube ich durch einen neuen Beweis festgestellt zu haben, daſs die Materialien unserer Sekretionen in dem Blute fertig gebildet enthalten sind.

Analyse des Blutes bei Phthisis pulmonalis

von

W. R. Clanny.

Von einem unbezweifelt an Phthisis pulmonalis leidenden Kranken wurden 20 Unzen Blut im luftleeren Raume aufgefangen, von denen sogleich 2 Unz. im luftleeren Raume eingetrocknet wurden. 14 Kubikzoll enthielten 1 Kubikzoll freie Kohlensäure. Es ergeben sich nun folgende Resultate:

Wasser	787
Eiweiſs bei 160° F. coagulirt . .	95
Farbestoff	61
Freie Kohle (? D. R.)	33
Faserstoff, an der Luft getrocknet	19
Salze und animalischer Extraktivstoff	5
	100

Ich hatte einen Ueberschuſs an Salzen erwartet und war nun begierig, einen ähnlichen Fall zu bekommen, um untersuchen zu können, ob der Mangel an Salzen ein vorherrschendes Symptom der Tuberkel-Schwindsucht sey. Bald darauf bekam ich diese Gelegenheit bei einem ebenfalls 24jährigen in gleichem Grade an Tuberkel-Schwindsucht leidenden Manne. 14 Unzen Blut von diesem enthielten 1,444 Kubikzoll freie Kohlensäure. Die Analyse ergab ferner:

Wasser	783
Eiweifs bei 160° F. coagulirt . . .	89
Farbestoff	75
Freie Kohle (? D. R.)	31
Faserstoff, an der Luft getrocknet	18
Salze und Extraktivstoff	4
	1000

Bei Vergleichung dieser so übereinstimmenden Analysen ist der Mangel an Salzen höchst auffallend (Lancet. Nr. 502; v. Frorieps Notizen XXXIX 128).

Analyse des Fischbeins

von

Fauré, Apotheker zu Bordeaux.

(Auszug a. d. Journal de Pharmacie, XIX. 375.)

Das Fischbein besteht aus mehreren Haaren oder Barten von Ansehen und Dicke der Mähnenhaare der Pferde, die durch eine Substanz verbunden sind, welche mit der zu ihrer eigenen Bildung dienenden identisch zu seyn scheint; diese Substanz löst sich in Schuppen und sondert sich beim Zerreifsen des Fischbeins ab.

Durch mehrtägige kalte Maceration mit Wasser, Alkohol, Aether und mit verdünnten Säuren scheint das ganze Fischbein keine merkliche Veränderung zu erleiden. Im geraspelten Zustande mit Wasser gekocht, blähet es sich auf und die Flüssigkeit entzieht demselben 8 bis 10 Proc. schleimiger Substanz, die etwas Gallerte enthält. *)

*) Geschieht diese Operation in einem silbernen bedeckten Gefäfse, so wird das Metall schnell schwarz.

Kochender Alkohol entzieht dem gehörig zertheilten Fischbein 2 bis 5 Procent einer fetten weifslichen Substanz, die dem Schweinefett ähnlich ist und wie dieses aus zwei Körpern besteht, von denen der eine fester ist als der andere. *)

Kochender Aether entzieht dem Fischbein ebenfalls eine fette Materie, die weifser ist als die durch Alkohol erhaltene; nach freiwilligem Abdunsten des Aethers zeigt sich diese Materie in Schuppen, welche mit dem Cetin einige Aehnlichkeit haben. Die Menge der durch Aether erhaltenen Masse ist etwas geringer als der durch Alkohol erhaltenen, obgleich der Aether diese letztere völlig auflöst.

Verdünnte Säuren zeigen, selbst bei Mitwirkung der Wärme, nur geringe Einwirkung; die koncentrirte Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure zerstören das Fischbein, erstere völlig, die beiden andern zum Theil. Die mit destillirtem Wasser verdünnte und filtrirte salpetersaure Lösung hat eine dunkelgelbe, die ähnliche schwefelsaure eine schwarze und die salzsaure Auflösung eine violette Farbe. **)

Diese verschiedenen Flüssigkeiten wurden mit basischem kohlensaurem Natron gesättigt, die gelbe Farbe der salpetersauren Auflösung wurde intenser und die Flüssigkeit trübte sich nicht. Die beiden andern sauren Auflösungen hingegen wurden durch die Sättigung völlig entfärbt, unter Abscheidung einer flockigen Substanz, welche nach Abfiltriren der Flüssigkeit und Trocknen eine graue Farbe hatte, biegsam war, sich auf glühenden Kohlen aufblähete und unter Verbreitung eines animalisch brenzlichen Geruchs verbrannte.

---

*) In der Wärme färbt sich dieser Körper sehr schnell; man mufs daher, um ihn im weifsen Zustande zu erhalten, den Alkohol im Trockenofen, bei einer gelinden Wärme abdunsten.

**) Die Auflösung der Haare in Salzsäure hat ebenfalls diese violette Farbe.

Der in diesen Säuren ungelöst gebliebene Rückstand löste sich in kaustischen Alkalien völlig auf.

Das kaustische Kali und Natron wirken am stärksten auf das Fischbein; in der Kälte zertheilen sie dasselbe und lösen es zum Theil und in der Wärme völlig auf. Durch Sättigen dieser alkalischen Auflösungen mit einer schwachen Säure wird die thierische Substanz gröfstentheils präcipitirt, welche ausgewaschen und getrocknet das Ansehen und die Farbe des in den obigen Operationen erhaltenen Präcipitats besitzt. Der Wirkung des Feuers ausgesetzt, blähet sich das Fischbein auf und verbrennt unter Verbreitung eines starken Rauches; die zurückbleibende Kohle ist leicht, porös, glänzend, läfst sich schwierig einäschern und hinterläfst eine graue Asche, deren Gewicht 25 Procent der angewandten Kohle beträgt.

Die Analyse durch auf einander folgende Behandlung mit kochendem Wasser, Alkohol, Aether, mit ätzendem Natron und durch Einäscherung ergab als Mittel aus drei mit, in Farbe und Gröfse verschiedenen Arten von Fischbein angestellten Versuchen, wobei die Mengen-Verhältnisse nicht genau übereinstimmten:

Thierischen Mucus, in kochendem Wasser auflöslich, mit etwas Gallerte	8,70
Thierischen Mucus, durch kaustisches Natron ausgezogen	80,80
Fette Substanz	3,70
Hydrochlorate von Natron und Kalk . .	1,90
Sulfate von Natron und Bittererde	1,10
Phosphorsauren Kalk, Schwefel, Eisenoxyd, Kieselerde	1,10
Verlust	2,70
	100,00

Die chemische Zusammensetzung des Fischbeins hat die gröſste Aehnlichkeit mit der des Horns, unterscheidet sich jedoch davon durch die Gegenwart der Gallerte und durch eine gröſsere Menge fetter Substanz, welchen beiden Körpern dasselbe ohne Zweifel seine gröſsere Biegsamkeit verdankt.

Die chemische Zusammensetzung der Menschenhaare, die des Horns der kräuterfressenden Thiere und der Barten der Fische ist beinahe identisch, obgleich das Element, worin diese Thiere leben und ihre Nahrungsmittel sehr verschiedener Natur sind.

Zweite Abtheilung.

Pharmaceutische Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Radix Jalapae und ihre Mutterpflanze

von

Nees v. Esenbeck u. Cl. Marquart.

---

§. 1.

Seitdem Herr Dr. Schiede in Mexico und zwar in der Gegend von Xalapa eine neue Art der Gattung Ipomoea entdeckte, deren Wurzeln als Arzneimittel eingesammelt werden, sind unsere Pharmakologen ziemlich allgemein der Meinung, daſs diese Pflanze und nicht die früher dafür angenommene I. Jalapa Desf. als die Mutterwurzel unserer officinellen Jalapen-Wurzel zu betrachten sey, ohne daſs uns bis jetzt eine genaue Prüfung dieses gewiſs nicht unwichtigen Gegenstandes bekannt geworden ist. Jene neue Art der

Gattung Ipomoea ist unter dem Namen I. Purga von Herrn Prof. Wenderoth zuerst beschrieben und von N. v. E. in seinen Supplementen der Sammlung officineller Pflanzen zuerst abgebildet worden. Sie hat sich indessen durch die meisten botanischen Gärten verbreitet und unter andern auch in dem hiesigen bot. Garten im vergangenen Herbste sehr reichlich im freien Lande geblüht. Ueber ihre Verschiedenheit als eigene neue Art ist daher wohl bei uns kein Zweifel mehr; auch gehört sicher die von Nuttal als Ip. Jalapa beschriebene Pflanze hierher. *) Dieser Name kann aber nicht angenommen werden, da er stets zu Verwechslungen mit I. Jalapa Desf. (Conv. Jalapa Autor.) führen würde. — Unter den ältern Autoren möchten wir annehmen, daſs die Mechoacanna vera sativa des Munting (Nauheurige Beschreywing der Aardgewassen) als Synonym ebenfalls hierher zu ziehen sey, um so mehr, da wir jener Pflanze, seitdem wir die Mirabilis longiflora als Mutterpflanze der Rad. Mechoacannae griseae kennen, eine Wurzel mit ähnlicher Wirksamkeit zuschreiben dürfen. Munting verstand wahrscheinlich unter seiner Mechoacanna vera die stärkere Rad. Jalapae und unter Mechoacanna sylvestris die schwächere Rad. Mechoacanna grisea.

§. 2.

Durch die folgende Untersuchung hoffen wir nun die wirkliche Identität der Rad. Ipomeae Purgae mit der officinellen Rad. Jalapae darzuthun. N. v. E. hatte nämlich die Freude, in diesem Herbste bei seinem verehrten Freunde, Herrn Med. Assessor Dr. Wild in Kassel, der die Ipomoea Purga zuerst mit Erfolg cultivirte, eine kleine Quantität der getrockneten Wurzeln dieser Pflanze zu sehen und von demselben einige Stücke zum Geschenk zu erhalten. Diese ge-

---

*) Centralblatt 1833 p. 790.

trockneten Wurzeln hatten ganz das Ansehen der ächten Jalapa; die Stücke sind theils ganz, birnförmig, theils halbirt oder dreiseitig; die äufsere mit der Rinde bedeckte Seite ist sehr stark runzlich, von dunkler graubrauner Farbe, im Innern ist die Textur sehr dicht, feinfaserig; die Farbe ist schmutzig weifs mit dunklern Stellen gemischt. Das specif. Gew. der Wurzel ist ungefähr das der officinellen Jalapa, der Geruch ist der letztern ähnlich, doch schwächer; der Geschmack anfangs unmerklich, mehlig, später anhaltend kratzend.

§. 3.

Bevor wir nun zu der chemischen Prüfung und Vergleichung übergehen, sey es uns erlaubt, hier einer falschen Jalapewurzel zu erwähnen, von der wir durch die Güte unsres verehrten Freundes, des Herrn Prof. Geiger, schon vor geraumer Zeit eine Probe erhielten und die, wie uns ein Droguist aus hiesiger Gegend versichert, auch bei uns unter der gewöhnlichen Rad. Jalapae vorkommt und für eine geringere Sorte derselben gilt. Diese Wurzel kommt theils in gröfsern, innen flachen aufsen gewölbten, theils auch in kleinern walzenförmigen oder gekrümmten fingerdicken Stükken vor. Unsere gröfsere Stücke sind an drei Zoll lang, 2 Zoll breit, 5 — 10 Linien dick; sie zeigen auf der Rindenseite starke Längsfurchen, die Farbe ist hier blafsbraun mit dunklern Flecken, etwas heller als die der ächten Jalapa; die innere Seite zeichnet sich durch starke Fasern, die man hie und da bemerkt, aus. Der Querschnitt zeigt eine dichte Textur, eine blafsgraue Farbe mit dunklern Stellen gemischt und schmale koncentrische Linien; mit der Loupe betrachtet bemerkt man kleine glänzende weifse Punkte, die ohne Zweifel von einem Salze, wie bei der Rad. Mechoacannae, herrühren; doch sind diese Punkte weit kleiner und in geringerer Menge als bei der Mechoacanna

vorhanden. Der Geruch ist ebenfalls etwas der Jalapenwurzel ähnlich, doch viel schwächer; der Geschmack ist derselbe. Die kleinen Stücke sind leichter und gewifs minder reich an Harz. Mit der zuerst von Schweinsberg beschriebenen falschen Jalape ist die unsrige nicht zu verwechseln, eben so wenig mit Rad. Mechoacannae. Die fingerdicken Stücke haben dagegen einige Aehnlichkeit mit Turpithwurzel.

§. 4.

Ueber die Abstammung dieser falschen Jalape können wir zwar nichts mit voller Sicherheit bestimmen; da wir aber hören, dafs diese Wurzel unter der gewöhnlichen Jalape vorkommt, so dürfen wir annehmen, dafs sie gleiches Vaterland mit ihr habe. Berücksichtigen wir nun zugleich die gröfseren Stücke, welche nur von einer bedeutend starken Wurzel abstammen können, so dürfen wir mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs diese falsche Jalapenwurzel der Ipomoea Jalapa Desf. angehöre, die bekanntlich in dem wärmern Theile von Mexiko vorkommt und deren Wurzel oft eine Schwere von 10 bis 12 Pfund erlangt. *) In dieser bedeutenden Gröfse der Wurzel liegt zugleich ein Grund mehr für die jetzige Annahme, dafs unsere officinelle Jalapenwurzel, die *nie* in bedeutend grofsen Segmenten vorkam, *nicht* von dieser Ipom. Jalapa Desf., wie man bisher glaubte, gesammelt werde. — Uebrigens bestätigt uns das sehr ähnliche chemische Verhalten der beiden hier beschriebenen Wurzeln die Annahme, dafs beide *einer* Pflanzengattung angehören. Für die Pharmacie ist diese falsche Jalape (wenn sie diesen Namen, womit wir sie zum Unterschiede bezeichnen, überhaupt verdient?) wegen des unten erwähnten käuflichen Harzes sehr wichtig.

---

*) S. die Abbild. in N. v. E. Arzneipflanzen.

§. 5.

Zur chemischen Prüfung und Vergleichung wurden jetzt folgende Versuche angestellt: 120 Gran gröblich zerkleinerte Wurzeln der Ipomoea Purga wurden in gelinder Wärme mit 3 Unzen Alkohol von 85 Proc. digerirt, die Flüssigkeit nach einigen Tagen abgegossen und dieselbe Operation wiederholt, während die vollständige Erschöpfung mit schwächerem Weingeiste ausgeführt wurde. Die ersten Tinkturen waren schwach gelblich gefärbt; die letztere, mit schwächerm Weingeiste, hellbraun. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden klar filtrirt und zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand mit destillirtem Wasser behandelt, trennte sich in zwei Theile; die klar filtrirte wässrige Lösung hinterliefs 24½ Gran Extraktivstoff und das in einem Uhrgläschen gesammelte Harz wog 14½ Gran.

§. 6.

Das erhaltene Harz war von gelber Bernsteinfarbe, durchsichtig und schmeckte kratzend, roch erwärmt dem Jalapenharze ähnlich, aber schwächer. Es löste sich nicht in Terpenthinöl, färbte den Schwefeläther schwach und löste sich leicht in Weingeist, Aetzkalilauge und rauchender Salpetersäure; in den beiden letzten Flüssigkeiten mit dunkler Farbe. Die weingeistige Lösung wurde durch Aetzkalilauge nur dunkler gefärbt, *nicht gefällt.* Die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt und mit koncentrirter Schwefelsäure in Ueberschufs versetzt, wurde milchig; nach einiger Ruhe trennten sich weifse Flocken, welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelten.

§. 7.

Der Extraktivstoff aus der Wurzel der Ipomoea Purga war dunkelbraun, hygroskopisch und löste sich leicht in Wasser und Weingeist; er war fast ohne Geruch und schmeckte nicht unangenehm, säuerlich süfs, hintennach kaum etwas

kratzend. Die wässrige Lösung röthete das *Lakmuspapier* stark; *schwefelsaures Eisenoxydul* bewirkte in derselben anfangs keine Veränderung, später einen kaffeebraunen Niederschlag, *) *Eisenchlorid* dunkel olivengrüne Färbung; *Quecksilberchlorid* sehr geringen blafs gelblich braunen Niederschlag, *neutrales essigsaures Blei* und *basisch essigsaures Bleioxyd* dagegen sehr reichliche schmutzig hellgelbliche Niederschläge und Entfärbung der Flüssigkeit; *salpetersaures Silber* brachte einen reichlichen schwarzgrauen Niederschlag, *kleesaures Ammonium* aber keine Veränderung hervor; *Zinnchlorür* gab einen gelblich weifsen reichlichen Niederschlag und *Leimlösung* reichliche flockige Ausscheidung.

§. 8.

120 Gr. Jalapenwurzel der Officinen wurden auf gleiche Weise behandelt; die Tinkturen waren sämmtlich dunkler hellbraun als die der Ipomoea Purga und lieferten 33 Gran Extraktivstoff und 16 Gran Harz. Das Harz hatte das gewöhnliche Ansehen, wie es in den Apotheken vorkommt, löste sich nicht in Terpenthinöl, färbte den Schwefeläther kaum merklich und verhielt sich gegen Weingeist, Aetzkalilauge und Salpetersäure wie das Harz der Purga. Die Lösung in Weingeist von 85 Proc. wurde, gegen die Beobachtung von Cadet und Gerber, weder durch einzelne Tropfen, noch durch Vermischung mit gleichen Theilen starker Aetzkalilauge gefällt, sondern blieb klar und färkte sich dunkler. Die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt und mit koncentrirter Schwefelsäure übersättigt verhielt sich eben so wie die des Purgaharzes, nur war die Ausscheidung dunkler.

*) Alle Erscheinungen, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, wurden 24 Stunden nach dem Zusatze der Reagentien beobachtet und beschrieben.

§. 9.

Der Extraktivstoff war in seinen physischen Eigenschaften von dem Extraktivstoffe der Ip. Purga nicht zu unterscheiden. Seine wässrige Lösung röthete ebenfalls das *Lakmuspapier* stark, ward vom *schwefelsauren Eisenoxydul* anfangs nicht verändert, später trat eine starke olivenfarbene Trübung ein, während sie vom *Eisenchlorid* braungrün gefärbt wurde. Durch *Quecksilberchlorid* entstand eine schwache Trübung und *neutrales essigsaures Blei* fällte sie blaſs schmutzig gelblich braun, mit oben stebender gelber Flüssigkeit; *basisch essigsaures Blei* aber brachte einen Niederschlag von blasserer, etwas röthlicher Farbe und Entfärbung der Flüssigkeit hervor, *salpetersaures Silber* schlug sie reichlich schwarzgrau nieder; von *kleesaurem Ammonium* ward sie kaum getrübt; *Zinnchlorür* wirkte wie basisch essigsaures Blei und *Leimlösung* brachte keine Veränderung hervor.

§. 10.

Endlich wurden auch 120 Gr. der oben beschriebenen Jalapa spuria mit Weingeist auf angegebene Weise extrahirt und dadurch 22 Gran Harz und 8 Gran Extraktivstoff erhalten. Das Harz war im äuſsern Ansehen und im Geschmacke nicht von dem Jalapenharze zu unterscheiden; der Geruch schien etwas schwächer, aber sein Verhalten gegen die Lösungsmittel war ganz verschieden. Terpenthinöl löste über die Hälfte; Weingeist und Schwefeläther lösten es völlig auf, eben so Aetzkalilauge und Salpetersäure. Die weingeistige Lösung verhielt sich gegen Aetzkalilauge wie die des oben geprüften Jalapenharzes; die mit Schwefelsäure übersättigte alkalische Lösung aber klärte sich bald und die ausgeschiedenen bräunlichen Flocken sammelten sich am Boden.

§. 11.

Der Extraktivstoff hatte dieselbe etwas dunklere Farbe, wie der ächten Wurzeln, schmeckte eben so, nur weniger

süfslich und zog wie die andere die Feuchtigkeit der Luft an. Die wässrige Lösung röthete stark das *Lakmuspapier; schwefelsaures Eisenoxydul* brachte *sogleich* eine starke Trübung hervor, nachher entstand ein reichlicher olivengrüner, ins *Blauschwarze* gehender Niederschlag; *Eisenchlorid* bewirkte eine olivengrüne Trübung und Niederschlag; *Quecksilberchlorid* schwache Trübung; *neutrales* und *basisch essigsaures Blei* verhielten sich wie bei dem Extraktivstoffe der Jalape, nur waren die Flüssigkeiten mehr entfärbt; eben so wirkte das *salpetersaure Silber*, *kleesaure Ammonium* und *Zinnchlorür*; *Leimlösung* brachte einen minder starken Niederschlag hervor als mit dem Extraktivstoffe der Ip. Purga.

§. 12.

Die aufserordentliche äufsere Aehnlichkeit der officinellen Jalapenwurzel mit der der Ipomoea Purga, verbunden mit dem eben angegebenen fast gleichen chemischen Verhalten (da wir wohl auf die verschiedene Reaktion der Leimlösung, welche in der I. Purga einen geringen Gehalt an Gerbestoff anzeigt, keinen sehr grofsen Werth legen dürfen) lassen wohl mit Recht auf die Identität beider Wurzeln schliefsen. Es blieb daher nur noch übrig, die allgemeine Einwirkung des Purga-Harzes auf den gesunden menschlichen Organismus zu prüfen. In dieser Absicht nahm einer von uns während einer Stunde 4 Gran des Harzes der Ipom. Purga in zwei Gaben, mit etwas Milchzucker abgerieben. Bald nach dem Einnehmen entstand ein anhaltendes Kratzen im Schlunde, vermehrte Speichelabsonderung und eine allgemeine Bewegung in den Eingeweiden mit gelindem Bauchgrimmen. Nach einer Stunde erfolgte Oeffnung, welches sich bis zum Abend noch einmal wiederholte. — Das Harz der Jalapa spuria wurde einem sehr starken und gesunden Manne zu 5 Gran auf einmal gegeben, worauf die eben angegebenen Erscheinungen und drei Stühle erfolgten. Durch

diese Wirkung und das chemische Verhalten des Extraktivstoffes letzterer Wurzel halten wir uns berechtigt anzunehmen, daſs diese Jalapa spuria einer der Ipomoea Purga nahe verwandten Pflanze angehöre.

§. 13.

Bei dieser Gelegenheit müssen wir auch eines im Handel vorkommenden und von einem Köllner Hause bezogenen Jalapenharzes erwähnen, das auf den ersten Blick nichts Verdächtiges zu erkennen gibt. Mit *Aether* sowohl als mit Alkohol übergossen löst es sich vollständig und in Terpenthinöl zur Hälfte auf. Eben so war das Verhalten gegen Aetzkalilauge und Salpetersäure, wie das der geistigen und alkalischen Lösung demjenigen des Harzes der Jalapa spuria völlig gleich. In einem Löffel erwärmt und später verbrannt war nicht der geringste Terpenthingeruch zu bemerken; auch schmeckte und roch das Harz wie ächtes Jalapenharz; sieben Gran desselben bewirkten bei einem gesunden Manne neunmaligen Stuhlgang.

§. 14.

Dieses Verhalten belehrte uns zwar, daſs wir es nicht mit einem Harze aus der ächten Jalapenwurzel zu thun hatten; wahrscheinlich ist dieses Harz aber auch kein künstliches Gemisch aus Jalapenharz und irgend einem andern harzigen Stoffe, und wir dürfen vielmehr aus den gleichen chemischen Eigenschaften dieses Harzes mit dem aus der Jalapa spuria bereiteten als höchst wahrscheinlich aussprechen, daſs beide Harze aus der Wurzel *einer* Pflanzenart gewonnen wurden. Das häufigere Vorkommen dieser sehr harzreichen (22 in 120) Jalapa spuria im Handel und ihr als Rad. Jalapae nicht sehr empfehlendes Aeuſsere lassen vermuthen, daſs sie schon in den ersten Händen zur Darstellung dieses Handelsartikels benutzt werde, über dessen Werth als Arzneimittel weitere ärztliche Beobachtungen entscheiden mögen.

§. 15.

Wenn wir jetzt noch einmal die Resultate unserer Untersuchung kurz zusammenfassen wollen, so sind diese folgende: Die *Ipomoea Purga Wend.* ist die Mutterpflanze der gewöhnlichen officinellen Rad. Jalapae und es wäre vielleicht möglich, dafs dieselbe in unserm Klima cultivirt werden könnte — Es kommt aber auch eine zweite Sorte Jalapenwurzel im Handel vor, die allem Anscheine nach von einer weit stärkeren Wurzel abstammt und die wir für die der *Ipomoea Jalapa Desf.* halten; es wären so beide Pflanzen als officinell anzunehmen. — Diese zweite Sorte der Jalapa dient endlich wohl sehr häufig zur Bereitung derjenigen Resina Jalapae, welche von Droguisten bereitet wird, und die, obgleich im Verhalten gegen Aether verschieden, doch als Resina Jalapae zu betrachten ist.

Um übrigens die grofse Uebereinstimmung der Wurzel der Ipomoea Purga mit der officinellen Jalapenwurzel darzuthun, haben wir hier noch eine möglichst getreue Abbildung der beiden hier abgehandelten Wurzeln beigefügt. — Die Figuren 1 2 3 stellen die getrocknete Wurzel der in Kassel cultivirten *Ipomoea Purga W.* dar. Fig. 4 — 4 ist unsere falsche Jalapen-Wurzel.

Ueber einen neuen Balsam von Tolu

von

Bonastre.

(Ausz. a. d. Journ. de Pharmacie XIX. 676.)

Es ist kürzlich von Tolu bei Karthagena in der Republik Santa Fe de Bogota ein neuer Tolubalsam angekommen und im Handel verbreitet. Dieser Balsam ist sehr weich und so frisch er auch ist, so enthält er doch keine grofse Menge freier Benzoesäure; denn eine blofse Auskochung mit Wasser reicht hin, um die Säure aufzulösen, die sich beim Erkalten präcipitirt. Obgleich sehr weich, gibt dieser Balsam bei der Destillation keine so grofse Quantität ätherisches Oel, als man erwarten sollte. Dieses Oel ist flüssig und sehr balsamisch. Ein Theil ist leichter als Wasser, während ein anderer Theil den Wänden des Recipienten stark anhängt und bei heftigem Schütteln davon sich ablöst und zu Boden fällt. Sollte ich bei weiterer Untersuchung neue bemerkenswerthe Resultate erhalten, so werde ich solche mittheilen.

Druckfehler.

Seite 21 Zeile 7 von oben lies Melamin anstatt Melamid.
— 29 — 7 von oben anstatt der Formel für 1 At. Melam = $6C + 11N + 9H + 2O$ lies $6C + 11N + 9H$.
Seite 46 Zeile 8 von oben lies cyansaures anstatt cyanursaures.
— 46 — 20 lies cyansaures anstatt cyanursaures.

ANNALEN DER PHARMACIE.

X. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Methode homogenes Licht von grosser Intensität zu erhalten

von

F. H. Talbot.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag. and Journ. of Sc. III 35 Jul. 1833.)

Für manche wichtige Versuche in den optischen Wissenschaften ist es sehr wünschenswerth, ein *vollkommen* homogenes Licht von hinreichender Stärke zu erhalten; die nachfolgende Methode erfüllt dieses Desiderat auf eine genügende Weise.

Es ist dazu nur nöthig, ein Stückchen Kochsalz auf den Docht einer Spirituslampe zu bringen und einen Strom Sauerstoffgas durch ein Blasrohr auf die Flamme zu leiten. Das entwickelte Licht ist ganz homogen und von blendender Helle. Wenn man statt des Kochsalzes verschiedene andere Salze nimmt, wie von Strontian, Baryt u. s. w., so erhält man die bekannten durch diese Salze der Flamme mitgetheilten Farben, mit einem weit gröfseren Glanze als durch irgend eine andere mir bekannte Methode.

Beobachtungen über die Umstände, welche eine Entzündung der Kohle in atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur bewirken können

von

William Hadfield.

(Ausz. a. d. Lond. and Edinb. phil. Journ. 3. Ser. Vol. III 1 Juli 1833)

Die freiwillige Entzündung der Kohle unter gewissen Umständen hat man schon lange beobachtet; doch hat sie noch nicht die verdiente Aufmerksamkeit erhalten, vorzüglich wenn man die ernsthaften Folgen erwägt, welche daraus entstehen können, besonders bei der Fabrikation des Schiefspulvers. Ich werde bei den nachfolgenden Mittheilungen allein auf meine eigenen Beobachtungen mich beschränken.

Wenn 20—30 Cent. Kohle in fein zertheiltem Zustande ruhig in einem Haufen stehen bleiben, so tritt im Allgemeinen eine freiwillige Entzündung ein. Eine solche findet aber selten statt bei der sogenannten *round charcol*, wie die Arbeiter die Kohle in beträchtlich grofsen Fragmenten nennen, es sey denn dafs bedeutende Quantitäten zusammen aufgehäuft sind, in welchem Falle es nicht selten ist. Die Arbeiter schreiben in diesem Falle die Erscheinung meistens dem Umstande zu, dafs die Kohle nach ihrer Produktion nicht genug abgekühlt worden sey. Dieser Grund kann zuweilen, aber nicht immer richtig seyn. Im Gegentheil habe ich Kohle gesehen, welche einige Tage der Luft ausgesetzt war, zum Glühen kam, und bei sorgfältiger Beobachtung in der Zwischenzeit kein Zeichen der Art zu erkennen gab.

In einem Falle war Kohle in Manchester geladen und auf einem Karren zwanzig Meilen (engl.) weit verführt. Der

Fuhrmann hatte so wenig während des Aufladens, ungeachtet seiner Aufmerksamkeit darauf, noch bis Abends 11 Uhr, wo er den Karren verliefs, eine Spur von Brand wahrgenommen. Um 5 Uhr folgenden Morgens wurde er plötzlich geweckt, um seinen Karren zu retten, welchen er in Brand und fast verzehrt fand.

Diese Erfolge lassen sich, wie ich glaube, aus dem Drucke und der Reibung der Kohle erklären; ein Theil derselben wird zu Staube und bildet am Boden eine compakte Masse, wo die freiwillige Entzündung anfängt.

Ich will noch ein Beispiel dieser Entzündung von Kohlen anführen. Ohngefähr 2000 Pf. Kohlen waren zu Cormbrock für Williamson und Comp., Pulverfabrik zu Fernelen bei Buxton geladen. Die Kohle war einige Tage zuvor zubereitet und hatte an der Luft gelegen. Nachdem sie zu Fernelen ausgeladen war, wurde sie am folgenden Tage zum Schiefspulver fein gepulvert. Sie wurde in einen Haufen geworfen und man bemerkte keine Neigung zur Entzündung daran. Dieses war am Sonnabend Abend und am Sonntag stand das Gebäude, welches die Kohle enthielt, in Flammen. Das Feuer konnte nur von der Kohle ausgegangen seyn, da jede andere Ursache, wegen der Schiefspulverfabrik, aufs sorgfältigste vermieden war.

Diese und eine Zahl anderer aus derselben Ursache entstandener Zufälle und die Gelegenheiten, welche sich mir als Kohlenfabrikant darboten, liefsen mich ein besonderes Interesse an diesem Gegenstande nehmen, der auch vom Obersten Aubert so genau gewürdigt worden ist (Brewsters Journal April 1831), um folgende Versuche zu unternehmen.

1. Es wurden 120 Pfund gröblich gepulverte Kohle in ein Fafs gebracht, und in die Mitte der Kohle eine 14 Zoll lange und ½ Zoll im Durchmesser haltende Bleiröhre ge-

stellt, für ein Thermometer. Die Kohle zeigte nach dem Einbringen eine Temperatur von 60° F. Nach zwei Tagen hatte sie eine Temperatur von 74° F. angenommen, und diese sank von da an allmälig bis zu 60°, der Temperatur der umgebenden Luft. Diese Kohle war schon mehre Wochen zuvor verfertigt und der freien Luft ausgesetzt gewesen.

2. In das Faſs wurden 120 Pfund frischer wie oben gepulverter Kohle gebracht. Die Kohle hatte 70° und die Luft 62° F. Temp. Nach 24 Stunden zeigte die Kohle 90°, nach 36 Stunden 110° und nach 48 Stunden 120° F. Von da an nahm die Temperatur ab, und nach noch 48 Stunden war sie 70°, wie im Anfang.

3. Dieselbe Quantität frischer und feiner gepulverter Kohle wurde in das Faſs gebracht. Nach 36 Stunden war die Temperatur zu 130° F. gestiegen, worauf sie nach und nach bis zu 70° F, herabsank.

Die vorstehenden Versuche gaben mir die Ueberzeugung, daſs eine freiwillige Entzündung bei so kleinen Quantitäten von Kohle nicht eintritt. Ich beschloſs also, den Versuch in einem gröſseren Maaſsstabe anzustellen.

4. 10 Centner fein gepulverter Kohle wurden in ein Faſs gebracht und wie oben mit einem Thermometer versehen. Die Faſsdauben waren an mehren Stellen durchbohrt, um Luft zuzulassen. Die Kohle hatte 65° F. Temp.; man hatte sich sorgfältig überzeugt, daſs sie frei war von jeder Spur von Entzündung. Sie wurde ohngefähr Morgens 10 Uhr in das Faſs gefüllt; um Mitternacht war die Temp. 90°, am folgenden Morgen 150° und Nachmittags des zweiten Tages war sie zu 180° gestiegen. Mit Erstaunen fand ich zu dieser Zeit, daſs ohngefähr 5—6 Zoll unterhalb der Oberfläche der Kohle eine Verbrennung eingetreten war, und auch ohngefähr in demselben Abstande von der Bleiröhre, obgleich die Temp., wie das Thermometer zeigte, nur 180—190° war.

Ich mufs hier die Bemerkung machen, dafs die Verbrennung stets in der Nähe der Oberfläche stattfindet.

Am 13. Oct. 1831 wurde kleine Kohle in einen Haufen geworfen, welcher ohngefähr 10 Quadratfufs bedeckte und 4 Fufs tief war; er mogte zwischen zwei und drei Tonnen wiegen. Nach drei Tagen war die Temp. auf 90° F. gestiegen, obwohl sie anfangs nur 57° war, die Temperatur der Atmosphäre. Am 19ten zeigte die Temperatur 150° und am 20sten trat an mehreren Stellen Verbrennung ein. Es wurde Wasser aufgegossen, und das Feuer war allem Anschein nach wirklich gelöscht; am 21sten aber sah man, dafs der Haufen wieder an mehren Theilen brannte, und er fuhr fort zu brennen, bis er aus einander genommen und in kleinere Haufen vertheilt war.

Dieser Versuch ist für mich der überzeugendste. Die Kohle war zehn bis zwölf Tage vorher fabricirt, ehe sie zusammengehäuft wurde, und hatte in der Zwischenzeit in kleinen Haufen an der Luft gelegen.

Ich sperrte 1 Unze fein gepulverte Kohle mit 2 Quart Sauerstoffgas ab; nach 24 Stunden hatte sich keine Kohlensäure gebildet. Ich habe den Versuch auf dieselbe Art dreimal angestellt und stets dasselbe Resultat erhalten.

Die Möglichkeit der freiwilligen Entzündung der Kohle steht nach dem Vorstehenden also völlig fest, und ich habe mich bemühet, einige Umstände anzugeben, unter welchen sie stattfindet, mit Vermeidung aller theoretischen Spekulation, indem ich mich für jetzt begnügte, die Thatsachen zu erzählen, welche die Versuche ergeben haben.

Versuch zur Erklärung der freiwilligen Entzündung von Kohle

von

John Davies.

(Ausz. a. The London and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Scienc. 3. Ser. Vol. III 19 1833.)

Bei der Bereitung der in Rede stehenden Kohle werden im Allgemeinen kleine Stücke Holz in eisernen Cylindern einer starken Hitze ausgesetzt, um die flüchtigen Bestandtheile für die Fabrikanten von Eisenliquor zu bereiten. Brunners Methode zur Darstellung von Kalium ist mittelst Kali und Kohle, und in Hadfields Fabrik haben wir dieselben Materialien, nur dafs nach Brunners Verfahren, wonach viel Pottasche angewendet wird, man eine grofse Quantität Kalium erhält, während im letztern Falle dieses nur in geringer Menge sich bilden kann, weil alle dabei vorkommende Pottasche nur diejenige Menge ist, welche das Holz enthält als Bestandtheil. Bei Hadfields Kohlenbereitung mufs daher auch etwas Kalium frei werden, welches in den Poren der Kohle eingeschlossen ist, bis Luft und Wasserdunst darauf wirken. Hieraus würde sich leicht erklären, warum die Entzündung nicht in einiger Tiefe des Kohlenhaufens, sondern nahe unter der Oberfläche stattfindet. Oberst Aubert hat gezeigt, dafs zum Entstehen des Phänomens Luft und Feuchtigkeit nothwendige Bedingungen sind. Auch fand er, wie auch Hadfield gezeigt hat, dafs keine Kohlensäure vor dem eintretenden Glühen gebildet wird. Und dieses mufs nach meiner Hypothese eintreten, weil nach derselben der Sauerstoff der Luft, wegen seiner gröfseren Affinität, mit dem Kalium und nicht mit der Kohle sich ver-

binden mufs. Ferner fand Aubert, dafs die Kohle im Verhältnifs zur absorbirten Luft und Feuchtigkeit im Gewicht zunimmt, und dieses mufs ebenfalls nach meiner Erklärung eintreten, da das Alkali schwerer ist als seine metallische Basis. Je früher die Kohle nach ihrer Bereitung gepulvert wird, um so eher und um so beträchtlicher mufs die Entzündung erfolgen. Wird das Pulvern verzögert, so wird das Kalium nach und nach durch Luft und Feuchtigkeit oxydirt, und da die kleinen Theilchen des Kaliums in verhältnifsmäfsig entfernten Zwischenräumen von einander sich befinden, so kann keine beträchtliche Wirkung erfolgen.

Aubert fand ferner, dafs wenn Kohle mit Schwefel zusammengerieben wurde, nie eine Entzündung eintrat. Der Grund davon ist der, dafs während des Reibens das Kalium mit dem Schwefel sich verband.

Die Gegenwart des Kaliums scheint auch aus dem Umstande hervorzugehen, dafs wenn befeuchtete Kohle erhitzt wird, Kohlenwasserstoffgas sich entwickelt, indem der Sauerstoff des zersetzt werdenden Wassers sich mit dem Kalium verbindet und Wasserstoff frei wird. Bei der fortgesetzten Hitze entwickelt sich Kohlenoxydgas, und der früher absorbirte Sauerstoff wird von der metallischen Basis wieder abgeschieden. Diese Erklärung stimmt meiner Ansicht nach genau mit der Ordnung überein, in welcher bei einem solchen Versuche die Gase entwickelt werden.

Alle von Aubert u. Hadfield beobachteten Umstände scheinen daher völlig mit der Annahme übereinzustimmen, dafs die freiwillige Entzündung der Kohle von der Oxydation des Kaliums abhängt, welches bei der Bereitung der Kohle aus dem Holze in Freiheit gesetzt wurde. (? D. R.)

Ueber Kali carbonicum e Tartaro

von

C. Bauersachs,

Cand. Pharm., derzeit in Wolfenbüttel.

Bei einer kürzlich vorgenommenen Bereitung des obigen Präparats wurden beide Methoden der Preufsischen Pharmakopöe, sowohl die den rohen Weinstein in einem Tiegel, als auch die, selbigen in Papiertuten zwischen Kohlen in einem Windofen geschichtet, zu verkohlen, angewandt. Bei ersterer Bereitung gaben 72 Unzen 21 Unzen durch Wiederauflösen gereinigtes Salz, bei letzteren 24 Unz. nur 5½ Unze, welche geringere Ausbeute durch den nicht zu umgehenden Verlust beim Brennen zwischen Kohlen hervorgerufen wird. Da es vorzüglich darum zu thun war, ein von Chlorwasserstoffsäure freies Präparat zu erhalten, so wurden die auf beide Arten erhaltenen Salze darauf vermittelst salpetersaurer Silberoxydlösung geprüft. Das durch Verkohlen in Papiertuten gewonnene gab eine kaum bemerkbare Reaction zu erkennen, wohl aber eine nicht unbedeutende das im Tiegel bereitete, da doch zu vermuthen stand, dafs letzteres reiner seyn müfste als ersteres, indem in der beim Verbrennen von Buchenkohlen entstehenden Asche stets ein Chlormetall enthalten ist, welches auf das Präparat mit übergehen konnte, da es unmittelbar mit selbiger in Berührung kam.

Bei dem nochmaligen Auflösen des nicht ganz reinen Salzes und Abdampfen bis zur Salzhaut, schien ein Geruch nach Cyanwasserstoffsäure bemerkbar zu werden, welchen Mehrere fanden, der also wohl nicht auf einer Täuschung beruhen konnte. Man schritt nun so fort zur Prüfung auf Cyankalium vermittelst einer oxydhaltigen Eisenoxydullösung, und bekam einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Ei-

sencyanürcyanid, welches anzeigte, daſs das vermittelst salpetersauren Silberoxyds erhaltene Präcipitat mehr von Cyanals von Chlorkalium herrührte, da sich bekanntlich Cyansilber und Chlorsilber gegen Ammoniak und Salpetersäure ganz gleich verhalten, welches sich auch bewies, als man etwas des vom Cyan befreiten Präparats auf Chlorwasserstoffsäure prüfte und sich nur eine geringe Spur darin vorfand.

Da der Gehalt des Präparats an Cyankalium nicht unbedeutend schien, und es als eine gewiſs nicht unschädliche Verunreinigung zu betrachten ist, so wurde es der Mühe werth gehalten, eine quantitative Untersuchung zu veranstalten, welche auf folgende Weise vorgenommen wurde Zwei Drachmen des in Frage stehenden kohlensauren Kalis wurden in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers gelöst, und so lange eine oxydhaltige Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzugefügt, bis in einer davon abfiltrirten Probe kein Niederschlag mehr entstand, darauf so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, bis alles ausgeschiedene Eisenoxydul und Eisenoxyd wieder aufgelöst war, und das gebildete Eisencyanürcyanid in schön dunkelblauen Flocken darin herumschwamm und die Flüssigkeit beträchtlich sauer reagirte. Es wurde nun auf ein Filtrum gegeben, der Rückstand gehörig ausgewaschen, getrocknet, gewogen, und es ergab sich eine Gewichtszunahme des Filtrums von 2,5 Gr. Diese 2,5 Gran Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) entsprechen 1,256 Gr. Cyan = 1,303 Gr. wasserfreier Cyanwasserstoffsäure = 3,121 Gr. Cyankaliums, welche in 120 Gran des Präparats enthalten waren; dies auf 100 Gr. reducirt gibt 2,600 Gran oder Procente.

Es schien der Mühe werth zu seyn, noch einige Versuche über diesen Gegenstand zu machen, und die Resultate mit den erst erhaltenen zu vergleichen. Selbige bestanden in Folgendem:

1. Es wurde Tartarus depur. statt Tart. crud. in einem Tiegel bis zur völligen Verkohlung geglüht; das aus selbigem gewonnene kohlensaure Kali war dem durch Verbrennen in Papiertuten erhaltenen ganz gleich, und enthielt ebenfalls eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure.

2. Zwei Theile Tartar. crud. wurden mit einem Theile Salpeter gemengt und in einem Tiegel durch langsames Eintragen verpufft, und nachdem die Verpuffung beendigt war, einige Zeit geglüht. Das erhaltene kohlensaure Kali war noch ebenfalls vollkommen frei von Cyankalium, und enthielt auch nur eine Spur Chlorwasserstoffsäure.

3. Zu diesem Versuche wurde der unter dem Namen Tartar. albus im Handel vorkommende rohe Weinstein angewandt und wie Nro. 1 im Tiegel verkohlt. Das hierbei erzeugte kohlensaure Kali war aber nicht frei von Cyankalium, doch war der Gehalt höchst unbedeutend und mit Obigem gar nicht zu vergleichen.

4. Da bei der oben angeführten Bereitung 72 Unzen Tartar. crudus genommen waren, selbige aber, da sie einen grofsen Tiegel erforderten, nicht so durchgeglüht werden konnten als eine kleine Menge, so wurden nochmals 4 Unzen Tart. crud. sehr heftig und anhaltend geglüht, um zu sehen, ob dadurch nicht eine theilweise oder gänzliche Zerstörung des sich bildenden Cyans, oder verhindernde Bildung desselben bezweckt werden könnte. Das Resultat entsprach der Erwartung nicht besonders; es enthielt freilich eine weit geringere Menge Cyankalium, aber doch immer noch beträchtlich, um es zum pharmaceutischen Gebrauche untauglich zu machen.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dafs man zur Bereitung des Kali carbonic. e Tartaro den rohen Weinstein entweder in Papiertuten verbrennen oder mit Salpeter verpuffen mufs, um ein cyanfreies Präparat zu erhalten (? D. R.). Der

Gehalt an Cyan rührt von den im rohen Weinstein befindlichen stickstoffhaltigen Körpern her, indem sich der Stickstoff mit der hinreichenden Menge Kohlenstoff der Weinsteinsäure zu Cyan vereinigt, und von dem Kali zu Cyankalium und cyansaurem Kali gebunden wird, welches letztere sich durchs Glühen gleichfalls in Cyankalium umwandelt. Bei den so eben angeführten beiden Bereitungsarten wird man aber wohl annehmen dürfen, daſs bei ersterer während des Verkohlens auch die sich ausscheidende Kohle, da sie mit dem Feuer in unmittelbare Berührung kommt, verbrennt, und dadurch das sich bildende Cyan wieder zersetzt, da auch der erhaltene Rückstand nicht schwarz wie bei dem im Tiegel verbrannten, sondern grünlich weiſs ist; bei letzterer, daſs die Salpetersäure des Salpeters das sich bildende Cyan zerstört.

Durch diese Versuche veranlaſst wurde in mehreren chemischen und pharmaceutischen Werken darüber nachgeschlagen, und es fand sich in Dulks Uebersetzung und Erläuterung der Preuſsischen Pharmacopöe davon Erwähnung, daſs sich Cyankalium bilde, doch führt er an daſs es nur geringe Mengen seyen, und sich selbiges sowohl beim Verkohlen als auch beim Verpuffen mit Salpeter erzeuge, was mit den hier erhaltenen Resultaten nicht übereinstimmt, und die Menge des gebildeten Cyankaliums auch nicht so unbedeutend ist, daſs man darauf nicht Rücksicht nehmen sollte; doch hängt letzteres nur von den gröſseren oder geringeren Mengen stickstoffhaltiger Körper ab, welche den rohen Weinstein begleiten.

Es geht aus dem hier Abgehandelten hervor, daſs es wohl nicht ganz gleich ist, wie man das Präparat darstellt, doch überlasse ich es Sachverständigeren, darüber zu entscheiden, so wie auch, ob ein so stark (2,6 p. C.) mit Cyankalium verunreinigtes Weinsteinsalz zur innerlichen Anwendung verwerflich ist oder nicht, da die Pharmakopöe es zur

Bereitung von Liquor kali carbonici, wie es von den Aerzten gemeiniglich verordnet wird, vorschreibt. *)

Ueber die Darstellung von kohlensaurer Magnesia

von

E. Durand.

(Journ. of the phil. colleg. of pharm. Ann. de chim. T. LIV. p. 312.)

Um vollkommen reine kohlensaure Bittererde, welche beim Glühen sich nicht roth färbt, darzustellen, ist es unumgänglich nöthig, dazu ganz eisenfreie schwefelsaure Bittererde anzuwenden; die kleinste Quantität Eisen verändert die Farbe der Magnesia, besonders wenn sie bei einer sehr hohen Temperatur geglüht wird.

Eine unbestimmte Quantität Bittersalz wird in so viel Wasser aufgelöst als dieses auflösen kann, was bei etwa gleichen Tneilen von beiden stattfindet. Wenn das Bittersalz Eisen enthält, so schlägt man dies vorher durch chlorigsauren Kalk (Chlorkalk) oder durch Schwefelammonium nieder. Nachdem die Flüssigkeit vollkommen wasserhell geworden ist, schüttet man sie in eine hölzerne Kufe, welche vermittelst Dampf erhitzt werden kann. Auf 100 Theile Bitter-

*) Diese Erfahrung gibt einen wiederholten Beleg, daſs das *ächte* Sal Tartari der Alten in der Regel cyanhaltig ist, worauf wir schon vor längerer Zeit (Magazin für Pharmacie Bd. 7 S. 242, auch Geigers Handbuch d. Pharmacie Bd. I 4te Aufl. S. 393) aufmerksam machten. Uebrigens taugt die hier ausgeführte Methode, den Cyangehalt quantitativ zu bestimmen, nicht.

D. K.

salz setzt man nun eine Lösung von 125 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron hinzu.

Das Gemenge muſs so schnell als möglich unter einander gemischt und umgerührt werden, nicht allein um die Bildung von Klumpen, sondern auch um ein länger anhaltendes Waschen zu verhüten. Das Ganze wird bis 80° erhitzt, um allen Ueberschuſs von Kohlensäure zu verjagen, welche etwas Magnesia in Auflösung halten würde. Sobald sich die kohlensaure Bittererde zu Boden gesetzt hat, gieſst man die klare darüber stehende Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag zwei- oder dreimal mit lauem Wasser, dem man vorher ein wenig (½ p.C.) kohlensaures Kali oder Natron zugesetzt hat, um eine kleine Quantität Kalk zu entfernen, der darin enthalten seyn konnte; man fährt alsdann fort, den Niederschlag mit kaltem Wasser auszuwaschen. Die beiden letzten Waschungen, zum wenigsten die letzte muſs mit destillirtem Wasser gemacht werden. Die ersten Auswaschflüssigkeiten werden abgedampft; sie liefern sehr schöne Krystalle von Glaubersalz.

Wenn die letzten Waschwasser mit reinem Barytsalz keinen Niederschlag mehr geben, so bringt man die kohlensaure Magnesia in groſse Filter von Leinwand und läſst sie 24 — 48 Stunden trocknen. Wenn man die Absicht hat, der Magnesia eine bestimmte Gestalt zu geben, so bringt man sie in hölzerne Formen; diese haben keinen Boden und sitzen auf einem absorbirenden Körper, entweder auf Gyps oder auf breiten mäſsig gebrannten Backsteinen. Das weiche kohlensaure Salz wird mit einem Stück Holz oder Blech von der Gröſse wie die Oeffnung der Form gelinde eingedrückt, so daſs es dieselbe vollkommen ausfüllt und keine hohle Räume bleiben.

Sobald als die Stücke von der Form abgenommen werden können, stürzt man sie um, so daſs sich der absorbi-

rende Körper des Wassers so schnell als möglich bemächtigen kann und damit die Theilchen der Magnesia durch ihr eigenes Gewicht nicht zusammenbacken.

Die eigenthümliche Leichtigkeit der kohlensauren Magnesie hängt in hohem Grade von der Schnelligkeit dieser Handgriffe und von dem darauf folgenden raschen Austrocknen in einer geheizten Trockenkammer ab.

Nachdem es vollkommen trocken geworden ist, werden die einzelnen Seiten eines jeden Stückes einem Metallsiebe genähert, welches mit grofser Schnelligkeit, wie die Scheibe auf einer Drehbank oder wie ein Mühlstein und mit Hülfe des nämlichen Mechanismus sich um seine Achse dreht. Die kohlensaure Magnesia wird auf diese Art von allen fremden, ihre Oberfläche beschmutzenden Materien befreit, und diese wird hierdurch vollkommen geglättet. Alle Formen müssen von weifsem Holze seyn und stets reinlich gehalten werden.

Gebrannte Magnesia. Es ist unnöthig, in die Formen die kohlensaure Magnesia zu bringen, die man zu gebrannter bestimmt hat. Man nimmt sie vom Filter, auf welchem sie abgetrocknet worden und bringt sie in die Trockenkammer, auf mit Leinewand bedeckte Rahmen, wo sie sehr schnell ganz trocken wird. In diesem Zustande bringt man sie in cylindrische schwach gebrannte Töpfe von Thon und bedeckt sie sorgfältig mit Deckeln, die man durch Thon vollkommen verschliefst. Diese Töpfe werden in einem Töpferofen gebrannt. Man erhält auf diese Art und Weise beinahe ohne besondere Kosten, eine vollkommen kohlensäurefreie Magnesia; die nämlichen Töpfe können mehrmals gebraucht werden.

Diese calcinirte Magnesia ist gemeiniglich sehr leicht und meiner Meinung nach für die Heilkunst anwendbarer und vorzüglicher als die Magnesia nach Henry. Sie löst sich vollkommen auch in den schwächsten Säuren auf, während die des englichen Chemikers, obwohl ganz rein, nur in

ziemlich starken Säuren löslich ist. Sie ist weniger absorbirend und geeigneter die schwachen Säuren im Magen zu sättigen. Herr Robiquet hat sich in seiner Meinung, dafs die fettähnliche Beschaffenheit der Magnesia von Henry grofsentheils von der hohen Temperatur, der sie ausgesetzt gewesen ist, herrühre, nicht geirrt; dies ist übrigens nicht die einzige Ursache dieser Eigenschaft: sie hängt noch besonders von der Natur des kohlensauren Alkalis ab, das zu ihrer Fällung diente.

Wenn das Bittersalz durch kohlensaures Natron zersetzt worden ist, so zeigt sich die gebrannte Magnesie viel zarter beim Anfühlen als die, welche man unter denselben Umständen vermittelst kohlensauren Kalis erhält.

Dies erklärt sich leicht aus der Schwierigkeit, die letzten Portionen des schwerlöslichen schwefelsauren Kalis durch Waschen zu entfernen, sodann aus der Kiesel- und Thonerde, welche stets Bestandtheile des kohlensauren Kalis ausmachen und die mit der kohlensauren Magnesia niederfallen; die letzteren theilen ihr eine Art von Rauhheit mit, welche die mit Natron niedergeschlagene nicht besitzt.

Die Unreinheit des Bittersalzes und die des zur Auflösung benutzten Wassers tragen ebenfalls dazu bei, ihr diese Eigenschaft zu geben. Wenn das erstere etwas Gyps oder letzteres etwas Chlorcalcium enthält, so wird die Base beider Salze als kohlensaure Verbindung niedergeschlagen.

Nach der folgenden Methode kann man ein reines, schweres, sehr sanft anzufühlendes, der Magnesia von Henry ganz gleiches Präparat darstellen.

Die noch nicht vollkommen trockne kohlensaure Magnesia bringt man in eine viereckige Büchse von starken Brettern, die durch eiserne Banden verbunden sind, man drückt es so gut wie möglich mit den Händen ein und legt ein Stück Holz darauf, welches wie ein Stempel in die Büchse

einpafst; durch Anwendung einer Presse wird nun die Magnesia stark zusammengedrückt. Die viereckige Masse, die man auf diese Weise erhält, wird in einen Tiegel von sehr feuerbeständigem Thon gebracht, dessen Form u. Rauminhalt der Gröfse des geprefsten Stückes kohlensaurer Magnesia entspricht; man setzt einen Deckel auf, der mit feuchter Magnesia verschmiert wird und erhitzt das Ganze bis zur Weifsglühhitze.

Eine Quantität von 30 — 40 Pfund verlangt zum wenigsten ein achtstündiges Brennen. Wenn sie ganz kalt geworden ist, schlägt man sie durch ein sehr feines Sieb. Im Fall der Tiegel wenig oder kein Metalloxyd enthält, ist das Produkt vollkommen weifs, schwer, sehr zart und fettig beim Anfühlen; es mischt sich seiner Dichtigkeit wegen leicht mit Wasser; sie ist zehnfach gröfser als die von gebrannter Magnesia, welche ungeprefst bei einer niedrigeren Temperatur geglüht worden ist. Sie löst sich kaum in schwachen Säuren auf und ist in jeder Hinsicht der so sehr gerühmten des englischen Chemikers ähnlich. Man erhält ein beinahe gleiches Produkt, wenn man die kohlensaure Magnesia anstatt mit einer Presse, in den Töpfen selbst so stark als möglich zusammendrückt.

Die Farbe der Magnesia hängt sehr häufig von der Reinheit der zur Bereitung der Tiegel gebrauchten Erde ab; wenn sie, oder auch nur der Deckel, Eisenoxyd enthalten, so wird die Magnesie, so rein sie auch gewesen seyn mag, von einer kleinen Quantität dieses Oxyds bis in das Innere der Masse durchdrungen; es reicht hin, ihr eine leichte Rosenfarbe mitzutheilen. Diese Färbung ist selbst zuweilen nach noch einem dreimaligen Brennen bemerklich. Es wird deshalb vortheilhaft seyn, wenn das Verfahren im Grofsen ausgeführt werden soll und man ein schönes Produkt erhalten will, dafs man sich Tiegel verschafft, die weder Eisen noch Manganoxyd enthalten.

Abhandlung über den Gerbestoff (Tanninsäure) und die Gallussäuren

von

I. Pelouze.

(Dem Königlichen Institute vorgetragen den 17ten Febr. 1834 und von dem Verfasser für die Annalen eingesandt.)

Es gibt vielleicht kaum eine organische Substanz, über welche mehr Untersuchungen angestellt worden sind als über den Gerbestoff und er ist demohngeachtet in Beziehung auf sein Verhalten einer der Körper, deren Geschichte am lükkenhaftesten und dunkelsten geblieben ist.

Es würde zu lang und zwecklos seyn, die verschiedenen Meinungen anzuführen, welche man über seine Natur geäufsert hat, die verschiedenen mehr oder wenig zusammengesetzten Verfahrungsweisen zu beschreiben, welche man zu seiner Darstellung angegeben findet und die zuweilen so widersprechenden Angaben über seine Eigenschaften aufzuzählen, welche man ihm nach Maafsgabe seiner Reinheit beigelegt hat.

Ich will unmittelbar in die Sache selbst eingehen, indem ich das Verfahren beschreibe, mit Hülfe dessen ich den Gerbestoff erhalten habe.

Ich bediene mich dazu eines sehr einfachen Apparates, welchen die Hrn. Robiquet und Boutron in ihrer Abhandlung über das flüchtige Oel der bittern Mandeln (Ann. de Ph. et de Chim. T. XLIV) beschrieben haben. Dieser Apparat besteht in einem langen und engen an dem oberen Ende vermittelst eines Stopfers verschliefsbaren Trichters, ähnlich dem Vorstofs so wie man ihn bei Destillationen noch zuweilen anwendet; die untere lange und offne Spitze wird

vermittelst eines Korks auf eine gewöhnliche Flasche fest eingepaſst.

Die enge offne Spitze der Röhre wird zuerst vermittelst eines lockern Dochts von Baumwolle verstopft und man bringt auf diese fein gepulverte Galläpfel. Das Pulver wird schwach zusammengepreſst und wenn sein Volumen die Hälfte von dem ganzen Raume des Trichters einnimmt, so gieſst man nun gewöhnlichen Schwefeläther darauf und füllt den übrigen Raum derselben ganz damit aus. Der Apparat wird unvollkommen verschlossen sich selbst überlassen.

Den andern Tag findet man in der Flasche zwei wohl geschiedene Schichten; die eine obere ist sehr leicht und sehr flüssig, die untere ist sehr schwer, von einer schwachen Ambrafarbe, syrupartig. Man fährt so lange fort, Aether auf die Galläpfel zu gieſsen, bis man kein Zunehmen der dicken schweren Flüssigkeit in der Flasche mehr bemerkt. In letzterem Falle gieſst man die beiden Flüssigkeiten in einen hohen Trichter, dessen Spitze man mit dem Finger verschlossen hat. Man läſst die beiden Flüssigkeiten sich sondern und wenn sich beide Schichten wieder gebildet haben, so läſst man die schwerere in eine Porzellanschale ausflieſsen. Die andere leichte Flüssigkeit besteht groſsentheils aus Aether; man stellt sie zurück, um durch Destillation den Aether wieder daraus zu gewinnen.

Die schwere syrupartige Flüssigkeit wird in der Schale mehrmals mit Aether abgewaschen, man bringt sie zuletzt in einen Trockenofen oder unter die Luftpumpe. Unter Entwickelung von Aether- und Wasserdämpfen bläht sich die Substanz heftig auf, und hinterläſst einen porösen schwammigen, sehr glänzend, wie krystallinischen, zuweilen farblosen, meistens aber schwach gelblichen Rückstand.

Dieser Rückstand ist reiner Gerbestoff, ohne einen bit-

tern oder andern als einen aufserordentlich zusammenziehenden Geschmack.

Die Flüssigkeit, welche auf dem syrupartigen Gerbestoff schwimmt, habe ich nur wenigen Versuchen unterworfen; ich habe mich mit der Ueberzeugung begnügt, dafs sie hauptsächlich aus Aether, Wasser, Gallussäure und wenig Gerbestoff besteht; sie enthält neben diesen noch einige unbestimmte Materien.

Von 100 Theilen Galläpfeln bekommt man nach dem eben beschriebenen Verfahren 35 bis 40 Theile Gerbestoff und man erhält diesen darnach stets in vollkommen reinem Zustande.

Nach den andern Methoden wird er durch die Mittel, welche zu seiner Darstellung dienen, im Gegentheil mehr oder weniger stark verändert, denn es gibt vielleicht keinen Körper, welcher mit einer so grofsen Leichtigkeit wie der Gerbestoff durch beinahe jeden Körper, mit dem man ihn zusammenbringt, Veränderungen ausgesetzt ist. In den Pflanzen und Pflanzenstoffen ist er ferner stets von färbenden Materien begleitet, deren Trennung, sobald er einmal mit denselben in eine Auflösung getreten ist, beinahe unmöglich ist.

Das angegebene Verfahren ist frei von diesen Nachtheilen, denn er wird darnach ohne Anwendung einer Säure oder eines Alkalis, er wird erhalten ohne dafs in seine Auflösung fremde Stoffe sich mischen können.

Es ist hier der Ort, auf den Einflufs aufmerksam zu machen, den die Form der Gefäfse auf das Resultat einer Untersuchung ausüben kann, selbst wenn die Mittel die man dazu benutzt, von derselben Art und der Quantität nach gleich sind. Niemals würde es gelingen, den Gerbestoff durch Behandlung der Galläpfel mit Aether allein, in den gewöhnlichen Gefäfsen darzustellen, denn die dicke syrupartige Auflösung des Gerbestoffs, welche unter diesen Um-

ständen gebildet wird, würde immer in der Pulvermasse verborgen bleiben und zurück gehalten werden, man würde sie durch Abgiefsen nie davon trennen können.

Wenn man den gewöhnlichen wasserhaltigen Aether durch wasserfreien Aether ersetzt und die Galläpfel vorher vollkommen austrocknet, so erhält man keinen Gerbestoff, und wenn auf der andern Seite trockner Gerbestoff mit Aether geschüttelt wird, den man über Chlorcalcium rectificirt hat, so löst sich nur eine sehr kleine Menge davon auf und das übrige schlägt sich als Pulver nieder, während man mit wasserhaltigem Aether in wenigen Augenblicken eine syrupartige sehr dicke Auflösung erhält, vollkommen ähnlich der Flüssigkeit, die man auf dem Boden der Flasche bei seiner Bereitung aus Galläpfeln vorfindet.

Diese Beobachtungen scheinen, wie ich glaube, auf eine natürliche Weise auf die folgende Ansicht über die Ausziehung des Gerbestoffs zu führen.

Von allen Körpern, welche in den Galläpfeln enthalten sind, ist der Gerbestoff derjenige, welcher am löslichsten im Wasser ist und die meiste Verwandschaft zu dieser Flüssigkeit besitzt.

Wenn man nun feingepulverte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether zusammenbringt, so bemächtigt sich der Gerbestoff des im Aether enthaltenen Wassers und bildet mit diesem und einer gewissen Menge Aether eine syrupdicke Auflösung. Die obenauf schwimmende Flüssigkeitssäule wirkt auf die syrupdicke Gerbestofflösung wie der Stempel in einer Druckpumpe; sie wird von dieser gezwungen, sich in die Flasche zu begeben. Merkwürdig und eben so leicht zu erklären ist die Farblosigkeit der erhaltenen Flüssigkeit, während wenn man auf den Galläpfelrückstand Wasser wirken läfst, man daraus eine rothbraune Flüssigkeit auszieht, welche alle in den Galläpfeln enthaltene färbende Materien enthält.

Der reine Gerbestoff ist farblos; er besitzt den adstringirenden Geschmack im höchsten Grade, ist geruchlos und wird von Wasser in Menge aufgelöst. Diese Auflösung röthet die Lakmustinktur; sie zerlegt die kohlensauren Alkalien mit Aufbrausen und bildet mit den meisten Metallauflösungen Niederschläge, welche wahre tanninsaure Salze sind. Die Eisenoxydulsalze werden davon nicht getrübt, aber es entsteht damit in Eisenoxydsalzen ein häufiger tiefblauer Niederschlag.

Alkohol und Aether lösen etwas Gerbestoff, aber bei weitem weniger als Wasser, und ihre Fähigkeit ihn aufzulösen nimmt in demselben Verhältnifs ab, als sie reiner oder wasserfreier sind.

Vergebens habe ich versucht, ihn zu krystallisiren; ich habe eine grofse Menge von Lösungsmitteln versucht und konnte mit aller Sorgfalt nicht dahin gelangen. Unter dem Mikroskope besitzt er ein vollkommen gleichförmiges Ansehen; auf einem Platinblech verbrannt hinterläfst er nicht den mindesten Rückstand.

Eine koncentrirte Auflösung von Gerbestoff wird reichlich durch Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arseniksäure gefällt; dieser Niederschlag ist weifs. Kleesäure Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und selenige Säure verändern die Auflösung nicht, eben so wenig wird darin durch schweflige Säure ein Niederschlag hervorgebracht.

Salpetersäure mit Gerbestoff erhitzt zerlegt ihn mit Heftigkeit unter Entwickelung salpetrichtsaurer Dämpfe und unter Bildung einer Menge von Kleesäure. Cinchonin-, Chinin-, Brucin-, Strychnin-, Codein-, Narcotin- und Morphinsalze geben mit einer Auflösung von Gerbestoff weifse, im Wasser schwer lösliche Niederschläge, welche aber von Essigsäure leicht aufgenommen werden.

Herr **Wittstock** hat angegeben, dafs die Morphiumsalze, wenn sie vollkommen frei von Narcotin sind, durch Galläpfelaufgufs nicht gefällt werden; ich habe mich aber sehr oft vergewissert dafs dieser Aufgufs, frisch bereitet, die vollkommen reinen Morphiumsalze eben so gut niederschlägt als die Gerbestofflösung selbst, dafs aber der Aufgufs diese Eigenschaft verliert, wenn er längere Zeit aufbewahrt wird.

Dies rührt ohnstreitig von Gallussäure her, welche in dem Galläpfelaufgufs nach und nach gebildet wird; ich habe es wenigstens bestätigt gefunden dafs diese Säure den Niederschlag, welcher durch einen frischen Aufgufs von Galläpfeln oder eine Auflösung von Gerbestoff in Morphiumsalzen entstanden ist, mit Leichtigkeit wieder auflöst.

Giefst man Gerbestoff in eine überschüssige Auflösung von Leim, so wird darin ein weifser undurchsichtiger Niederschlag hervorgebracht, welcher *besonders in der Wärme in der darüber schwimmenden Flüssigkeit löslich* ist. Wenn im Gegentheil der Gerbestoff vorherrscht, so vereinigt sich der Niederschlag, anstatt wie vorher sich aufzulösen, zu einer Art von graulichen sehr elastischen hautartigen Substanz.

In beiden Fällen bringt die filtrirte Flüssigkeit in Eisenoxydsalzen eine tiefblaue Färbung hervor.

Ich habe geglaubt, dafs die Unauflöslichkeit der Verbindung des Gerbestoffs mit Leim ein Mittel abgeben könnte, um sich von der Reinheit desselben und der Abwesenheit der Gallussäure in diesem Körper zu versichern, allein da diese Unauflöslichkeit nicht grofs genug ist, so wurde ich auf ein anderes Mittel geführt, welches vollkommen allen Anforderungen entsprach.

Dieses Mittel besteht darin dafs man den Gerbestoff, den man prüfen will, mit einem Stücke durch Kalk enthaarter Haut, also in dem Zustande wie man sie in die Gruben mit

Lohe bringt, in Berührung läſst; man schüttelt von Zeit zu Zeit und filtrirt.

Wenn der Gerbestoff ganz rein ist, so wird er völlig durch das Stück Haut aufgenommen und zwar so vollkommen, daſs das Wasser, in welchem er aufgelöst war, nicht das leiseste Zeichen von Färbung mit Eisenoxydsalzen hervorbringt; es ist geschmacklos und läſst bei dem Verdampfen nicht den mindesten Rückstand. Wenn im Gegentheil dem Gerbestoff Gallussäure beigemischt ist, so färbt die Flüssigkeit, selbst wenn die Säure nur 4 — 5 Tausendtel beträgt, die Eisenoxydsalze sehr bemerkbar blau. Dies ist das beste und vielleicht auch das einzige bekannte Mittel, um sich der Gegenwart dieser Säure in dem Gerbestoffe zu versichern.

Dieser Versuch ist überdies dadurch interessant, daſs er einen groſsen Unterschied zwischen dem Leime und der Haut in Beziehung auf die Wirkung, welche diese beiden Substanzen auf den Gerbestoff äuſsern, bemerklich macht. Das Leder kann demnach nicht als eine Verbindung von Leim mit Gerbestoff, sondern als eine Verbindung von Haut mit diesem Körper angesehen werden.

Feinstes Thonerdehydrat mit einer wässrigen Gerbestoffauflösung geschüttelt, vereinigt sich schnell damit und bildet eine sehr schwerlösliche Verbindung, denn die davon abfiltrirte Flüssigkeit färbt die Eisensalze nicht mehr blau; diese Eigenschaft kommt übrigens der Gallussäure ebenfalls zu, so daſs man sie nicht benutzen kann, um die Reinheit von dem einen oder andern dieser Körper zu prüfen. Der bei 120° in einem Trockenofen entwässerte Gerbestoff lieferte, vermittelst des Apparates von Liebig analysirt, folgende Resultate:

I.	1,255 Gerbestoff:	2,350 Kohlensäure	und 0,450	Wasser
II.	0,629 —	1,173 —	— 0,248	—
III.	0,560 —	1,037 —	— 0,217	—
IV.	0,433 —	0,810 —	— 0,163	—

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	51,77	51,56	51,20	51,72
Wasserstoff	3,98	4,37	4,29	4,17
Sauerstoff	44,25	44,07	44,51	44,11
	100	100	100	100

Die Atomverhältnisse aus diesen Analysen ergeben folgende Formel, $C_6\ H_6\ O_4$; man erhält darnach folgende theoretische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	51,18
Wasserstoff	4,18
Sauerstoff	44,64
	100

Die Sättigungskapacität des Gerbestoffs wurde durch die Analyse des tanninsauren Bleioxyds ausgemittelt; dieses Salz war durch Vermischen einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyde mit einem Ueberschufs einer Gerbestoffauflösung dargestellt worden. Es bildet sich in diesem Falle ein reichlicher weifser Niederschlag, welcher gewaschen bei 120° getrocknet und verbrannt wurde.

I. 1,602 tanninsaures Bleioxyd, dargestellt aus essigsaurem Bleioxyde, gab 0,549 Bleioxyd.

II. 0,808 desselben Salzes, vermittelst salpetersauren Bleioxyds bereitet, lieferte 0,278 Oxyd.

Das Atomgewicht des Gerbestoffs ist nach der ersten Analyse 2672, nach der andern 2732.

Auf der andern Seite wurde von 1 Grm. tanninsaurem Bleioxyd 1,205 Kohlensäure und 0,263 Wasser erhalten. Die

Formel C_{18} H_{18} O_{12} gibt für das Atomgewicht die Zahl 2688,204.

In der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, daſs dieses Salz neutrales Salz ist, repräsentirt diese Formel ein Atom Gerbestoff. Sie ist überdies völlig mit der Analyse des tanninsauren Eisenoxyds übereinstimmend.

Hr. Berzelius hatte für den Gerbestoff schon dieselbe Formel und die nämliche Sättigungskapacität gefunden, die aus meinen Versuchen sich herausstellt; allein er hatte seine Resultate als einer Wiederholung bedürftig mitgetheilt, weil er über die Reinheit seines Gerbestoffs nicht völlige Gewiſsheit hatte und weil die verschiedenen Analysen unter einander Abweichungen zeigten, die mit einer strengen Genauigkeit unverträglich waren.

1,073 tanninsaures Eisenoxyd, durch Niederschlagung einer Auflösung von Gerbestoff mit schwefelsaurem Eisenoxyd, wurden gewaschen, bei 120° getrocknet und mit wiederholtem Zusatz von Salpetersäure geglüht.

Der Rückstand von Eisenoxyd wog nach dem Glühen 0,129, woraus man die Zahl 7959 erhält; sie drückt die Menge Gerbestoff aus, welcher sich mit 1 Atom Eisenoxyd verbindet. Man sieht aber leicht, daſs diese Zahl 3 Atome Gerbestoff ausdrückt; in der That erhält man 2688,198 X 3 = 8064,594, welche tetztere sich der gefundenen auſserordentlich nähert. Die Formel für dieses Salz ist demnach

$$F_2\ O_3 + (C_{18}\ H_{18}\ O_{12})^3$$

Die Zusammensetzung ist noch dadurch merkwürdig, indem sie zeigt, daſs der Gerbestoff sich genau wie die am besten karakterisirten Säuren verhält, indem er sich mit den Metalloxyden nach denselben Sättigungsgesetzen verbindet.

Es ist das tanninsaure Eisenoxyd, welches eigentlich den Hauptbestandtheil der Dinte bildet, denn auſserdem daſs in frischbereitetem Galläpfelaufguſs nur sehr wenig Gallussäure

enthalten ist, zerlegt sich die Verbindung der letzteren mit Eisenoxyd sehr schnell, wenn sie mit Wasser zum Sieden erhitzt wird.

Das tanninsaure Antimonoxyd stellt einen weifsen gallertartigen Niederschlag dar; er ist sehr schwerlöslich und ist genau zusammengesetzt wie das tanninsaure Eisenoxyd; seine Formel ist $Sb_2 O_3 + T^3$

Wenn man eine sehr verdünnte Auflösung von Gerbestoff der Luft ausgesetzt stehen läfst, so verliert sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit und läfst eine krystallinische Substanz niederfallen, welche eine schwach graue Farbe besitzt. Der Hauptbestandtheil dieses Niederschlags ist Gallussäure. Wenn man sich diese Säure im reinen Zustande verschaffen will, so genügt es, diesen Niederschlag in kochendem Wasser wieder aufzulösen und die Auflösung mit etwas Blutkohle zu behandeln.

Wenn man diesen Versuch in einer graduirten Röhre anstellt und die Luft durch Sauerstoffgas ersetzt, so wird letzteres langsam absorbirt und an seine Stelle tritt eine der absorbirten Menge gleiches Volum Kohlensäure.

Man sieht nach einigen Wochen die ganze Flüssigkeit mit zahlreichen und ungefärbten krystallinischen Nadeln von Gallussäure durchzogen.

Wenn der Sauerstoff von einer Gerbestoffauflösung abgeschlossen ist, so kann man sie ohne die geringste Veränderung aufbewahren, wenigstens eine Auflösung dieser Art, in einer mit Quecksilber gesperrten Glocke sich selbst überlassen, ist nach Verlauf von 7 Monaten eben so farblos wie im Anfang und es hat sich darum keine Gallussäure gebildet. Herr Chevreul hat eine ähnliche Beobachtung hinsichtlich eines Galläpfelaufgusses gemacht; er bemerkte, dafs er, in einem wohlverschlossenen Gefäfse aufbewahrt, im Verlauf von 3 Jahren nicht die geringste Veränderung erlitten hatte.

Die Galläpfel geben an Wasser etwa 50 p. C. lösliche Substanzen ab, unter welchen sich etwa 40 p. C. Gerbestoff und nach **Richter** 3½ p. C. Gallussäure befindet; man weiſs aber, daſs sie beinahe 20 p. C. dieser Säure liefern können, wenn man die Auflösung an der Luft einer von selbst erfolgenden Zersetzung überläſst. Es kann mithin der gröſste Theil der hiernach erhaltenen Gallussäure nicht fertig gebildet darin vorhanden seyn, noch weniger können 5—6 p. C. extractartige Materie Veranlassung zu der Bildung einer so reichlichen Menge Säure seyn.

Dieser Schluſs, zu welchem ich a priori und noch vor der Ausführung der so eben beschriebenen Versuche gekommen war, steht mit denselben und allen Thatsachen die man darüber kennt, im vollkommensten Einklange, so daſs mir die Bildung von Gallussäure aus Gerbestoff bei Zutritt der Luft und unter Mitwirkung des Wassers keineswegs auffallend vorkommen konnte.

Es ist selbst wahrscheinlich, daſs die kleine Quantität Gallussäure, die man direkt aus den Galläpfeln durch starken Alkohol erhält, von einer Veränderung herrührt, welche sie bei ihrem Austrocknen an der Luft erleiden. Es ist keinem einzigen Chemiker unbekannt, daſs nach allen Verfahrungsarten die Gallussäure darzustellen diejenige die gröſste Ausbeute gibt, nach welcher man gepulverte und feuchte Galläpfel an der Luft schimmeln läſst. Uebrigens scheint der hierbei entstehende Schimmel von dem Gerbestoffe selbst nicht herzukommen, denn die mit Aether von allem Gerbestoff befreiten Galläpfel liefern ihn ebenfalls und auf der andern Seite geben wässrige Auflösungen von Gerbestoff unter diesen Umständen beinahe reine Gallussäure.

Gallussäure.

In Frankreich betrachtet man gewöhnlich als reine Gallussäure die weiſse krystallisirbare Substanz, welche man in

reichlicher Menge aus einem Galläpfelaufgufs erhält, der einer von selbst erfolgenden Zersetzung an der Luft überlassen worden war. Hr. Berzelius theilt diese Ansicht nicht, er hält diese Säure für eine chemische Verbindung von Gallussäure mit Gerbestoff, von welchem sie durch Destillation befreit werden mufs; wenn man sie rein erhalten will.

Hr. Braconnot erkannte später, dafs die sublimirte Säure Eigenschaften besitzt, wodurch sie sich von der gewöhnlichen Gallussäure wesentlich unterscheidet und die sie als eine besondere Verbindung charakterisiren, welcher er den Namen Pyrogallussäure gegeben hat. Diese Abweichung der Ansichten über die wahre Natur der Gallussäure ist die Ursache der zahlreichen Verschiedenheiten, welche bei allen Chemikern bemerkbar ist, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben. Die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen und Analysen sind völlig in Uebereinstimmung mit den Ansichten Braconnots. Die Gallussäure wird durch Destillation gänzlich verändert, sie gibt zur Entstehung einer pyrogensauren Veranlassung, welche in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften gänzlich von dem Körper abweicht, aus dem sie entstanden ist. Der Name Pyrogallussäure, welcher ihr von Braconnot gegeben wurde, kommt ihr demnach mit allem Rechte zu, denn sie unterscheidet sich von der Gallussäure auf eine ganz ähnliche Art wie die Citronensäure von der Pyrocitronensäure.

Die reine Gallussaure, völlig von Gerbestoff befreit, schlägt eine Leimlösung nicht nieder. Sie krystallisirt in langen seidenartigen Nadeln von schwach säuerlichem styptischem Geschmack; sie bedarf nach Braconnot 100 Theile kaltes Wasser zu ihrer Auflösung. Sie ist im Alkohol löslicher als wie im Wasser und wird ebenfalls, obwohl in geringer Menge, vom Aether aufgenommen.

Sie bildet mit Eisenoxydsalzen einen tiefblauen Nieder-

schlag, welcher viel löslicher ist als das tanninsaure Eisenoxyd. Dieser Niederschlag löst sich in der Kälte nach und nach in der Flüssigkeit auf, in welcher er sich gebildet hat. Sie entfärbt sich nach einigen Tagen beinahe gänzlich. Schwefelsäure entzieht nach und nach der Gallussäure den gröſsten Theil des Eisenoxyds und letztere scheidet sich aus der Flüssigkeit, in welcher durch Zersetzung von einem Theile der Gallussäure das Eisen in Oxydul zurückgeführt worden ist, krystallinisch ab.

Dieselbe Zersetzung wird in einigen Minuten hervorgebracht, wenn man gallussaures Eisenoxyd mit Wasser zum Kochen erhitzt, und in diesem Falle entwickelt sich Kohlensäure. Der Gerbestoff zeigt eine ähnliche Wirkung. Jedenfalls zeigt der Zusatz von Blutlaugensalz, wodurch in der Flüssigkeit ein grünlicher Niederschlag entsteht, daſs das Eisenoxyd zu Oxydul zurückgeführt worden ist.

Die Gallussäure schlägt die Salze der organischen Basen nicht nieder. Mit Baryt, Strontian u. Kalk bildet sie weiſse Niederschläge, welche in einem Ueberschusse von Säure löslich sind und in prismatischen, seidenartigen, an der Luft unveränderlichen Nadeln krystallisiren.

Diese Salze besitzen, so wie schon Chevreul beobachtet hat, sehr wechselnde Farben; man hat sie von einer grünen bis zur dunkelrothen Farbe und sie zerlegen sich, wenn sie bei Gegenwart einer freien Base der Luft ausgesetzt werden.

Kali, Natron und Ammoniak bilden mit Gallussäure sehr lösliche Salze; sie sind, wenn man sie vor der Einwirkung der Luft oder des Sauerstoffs schützt, ganz farblos, aber sie färben sich unter sehr bemerkbarer Absorbtion dieses Gases, sobald sie demselben ausgesetzt werden, sehr bald tief dunkelbraun. Gieſst man in eine Auflösung von Gallussäure salpeter- oder essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein weiſser Nie-

derschlag, dessen Farbe durch den Zutritt der Luft keine Veränderung erleidet.

Die Gallussäure, im Wasser gelöst und in offenen Gefäſsen sich selbst überlassen, zerlegt sich. Es entsteht Schimmel und eine schwarze Substanz, welche Döbereiner für Ulmin hält. Diese Zersetzung findet in wohlverschlossenen Gefäſsen nicht statt.

Krystallisirte Gallussäure, einer gelinden Wärme ausgesetzt, verwittert und zeigt eine Art von Efflorescenz.

2,000 Grm. verloren bei 120° 0,189 Wasser = 9,45 p.C.

Dieselbe Säure, im getrockneten Zustande der Analyse unterworfen, lieferte folgende Resultate:

I.	0,644 Säure gab	1,170 Kohlensäure	und 0,218	Wasser
II.	0,362 — —	0,658 —	— 0,116	—
III.	0,426 — —	0,772 —	— 0,140	—

In 100 Theilen enthält sie mithin:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	50,23	50,25	50,10
Wasserstoff	3,75	3,55	3,64
Sauerstoff	46,02	46,20	46,26
	100	100	100

1,017 gallussaures Bleioxyd gaben 0,572 Oxyd
1,183 — — — 0,675 —

Nach der einen Analyse ist das Atomgewicht der Säure 1084,8, nach der andern 1049.

Ferner lieferten 1,310 gallussaures Bleioxyd 0,190 Wasser und 1,020 Kohlensäure. Wenn man das Bleioxyd abzieht, so erhält man für die damit verbundene Säure folgende Zahlen:

Kohlenstoff	49,56
Wasserstoff	3,70
Sauerstoff	46,74
	100

Diese Zusammensetzung ist identisch mit der bei 120° getrockneten krystallisirten Säure; sie entspricht der Formel $C_7 H_6 O_5$, welche ebenfalls genau das Atomgewicht dieser Säure ausdrückt. Man hat

			in 100
7 C	=	535,066	49,89
6 H	=	37,438	3,49
5 O	=	500,000	46,62
		1072,604	

100 Theile krystallisirter Gallussäure verlieren beim Austrocknen 9,45 Wasser, eine Quantität, welche genau einem Atom entspricht. Diese Krystalle entsprechen mithin der Formel $C_7 H_6 O_5 + H_2 O$; im getrockneten Zustande verbinden sie sich mit Basen, ohne weiter etwas abzugeben.

Die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure ist sehr merkwürdig, nicht allein durch die Natur der neuen Produkte, die hierbei entstehen, sondern auch durch die grofse Verschiedenheit derselben, welche durch eine kaum bemerkbare Aenderung in dem Temperaturgrade bedingt wird. Diese Wirkung verbreitet ein unzweideutiges Licht auf die wahre Natur der Gallussäure, auf die Beziehung, in welcher sie zu dem Gerbestoffe, zu der Pyrogallussäure und zu einer andern neuen Säure steht, zu deren Entdeckung ich durch eine lange und aufmerksame Beachtung aller bei dieser Zersetzung sich zeigenden Verhältnisse geführt worden bin.

Wenn man trockne Gallussäure in einer Retorte, deren Hals stark geneigt ist, in einem Oelbade erhitzt, so bemerkt man einige Augenblicke darauf, nachdem ein in das Oel getauchter Thermometer 210 bis 215° anzeigt, eine reichliche Entwickelung eines Gases, welches nichts anderes als reine Kohlensäure ist; in der nämlichen Zeit überzieht sich der obere Theil der Retorte mit einer unzähligen Menge krystallinischer Blätter von glänzender Weifse. Man bemerkt nicht

die kleinste Spur Wasser oder von empyreumatischen Substanzen, und in der Retorte selbst bleibt kein oder nur ein unwägbarer Rückstand.

Wenn, anstatt die Temperatur bei 215° zu erhalten, die Retorte so schnell als möglich auf 240 — 250° erhitzt wird, wenn man das Oel kochen läfst, so bildet sich ebenfalls noch Kohlensäure, allein von den oben erwähnten Krystallen zeigt sich nicht die kleinste Spur, man bemerkt die Entstehung von Wasser, welches an den Wänden der Retorte herabfliefst und auf dem Boden derselben findet man eine beträchtliche Menge einer schwarzen glänzenden geschmacklosen unauflöslichen Materie. Auf den ersten Anblick ist man leicht geneigt, diesen Körper für Kohle zu halten, aber es ist eine wahre Säure, fähig, mit den verschiedenen Basen Salze zu bilden; sie neutralisirt diese Basen vollkommen und löst sich schon in der Kälte und ohne Rückstand in einer schwachen Kali- oder Natronlauge auf.

Die weifse bei 215° sublimirte Substanz ist reine Pyrogallussäure.

Die schwarze Materie werde ich Metagallussäure nennen und ihre Eigenschaften später näher beschreiben. Die erste dieser Säuren besitzt folgende Zusammensetzung, $C_6\ H_6\ O_3$.

Das Verhältnifs der Elemente der andern ist $C_6\ H_4\ O_2$.

In dem einen Falle, wenn man die Gallussäure auf 215° erhitzt, zerfällt sie vollständig in Kohlensäure und Pyrogallussäure, in dem andern, wo man sie der Temperatur des kochenden Oels aussetzt, wird sie in Wasser, Kohlensäure und Metagallussäure zersetzt.

Diese Verwandlungen lassen sich am bestimmtesten durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

1) bei 215° $C_7\ H_6\ O_5 = CO_2 + C_6\ H_6\ O_3$

2) bei 250° $C_7\ H_6\ O_5 = CO_2 + H_2\ O + C_6\ H_4\ O_2$

Die Erscheinungen, welche die Gallussäure darbietet, sind mithin genau die nämlichen, welche unter denselben Umständen die Mekonsäure zeigt. Hr. Robiquet hat bewiesen, dafs die letztere Säure eine reichliche Menge Kohlensäure entwickelt, wenn man sie mit Wasser kocht oder im trocknen Zustande einer Temperatur von 220° aussetzt und dafs sich in beiden Fällen eine neue Säure erzeugt, verschieden in ihren Eigenschaften von derjenigen, die zu ihrer Bildung gedient hat; nach der Analyse des Herrn Liebig kann man die letztere als Mekonsäure betrachten, minus einer gewissen Quantität Kohlensäure. Die neue Säure einer höhern Temperatur ausgesetzt, entwickelt bei 250° eine neue Quantität Kohlensäure und es entsteht eine dritte Säure, welche von Hr. Robiquet, der sie entdeckte, Pyromekonsäure genannt worden ist.

Eine mit Aufmerksamkeit verfolgte Untersuchung der Wirkung der Wärme auf den Gerbestoff wurde hierdurch sehr wichtig, denn sie konnte auf die Geschichte dieser sonderbaren Substanz ein klares Licht verbreiten. Ich habe mich überzeugt, dafs er, der Hitze des kochenden Oel ausgesetzt, sich in Wasser, in reine Kohlensäure und in einen Rückstand zerlegt, der alle Eigenschaften der reinen Metagallussäure besitzt.

Wenn man den Gerbestoff nur bis 210 — 215° erhitzt, so erhält man ebenfalls Kohlensäure, Pyrogallus- und Metagallussäure, also genau die nämlichen Produkte, welche die reine Gallussäure liefert, mit dem einzigen Unterschiede, dafs bei diesen die Bildung der Metagallussäure umgangen werden kann. Bei dem Gerbestoffe kann aber die Bildung der Metagallussäure nicht vermieden werden, welche Sorgfalt man auch anwenden mag, um die Temperatur so niedrig und so konstant zu erhalten als die Reaktion um vor sich zu gehen nur erlaubt.

Die Ursache liegt ohnstreitig darin, dafs die Bildung von Wasser um einige Grade der Bildung der Pyrogallussäure vorhergeht, denn nur in diesem Falle kann sich die Metagallussäure allein bilden, da sie, wie man aus den Formeln sieht, Pyrogallussäure minus einer gewissen Quantität Wasser ist.

Wie dem auch seyn mag, so sind die einzigen Produkte, welche durch die Wirkung der Wärme aus Gallussäure und Gerbestoff hervorgehen, Wasser, Pyrogallus-, Metagallussäure und Kohlensäure.

Wenn man die Pyrogallussäure einer Temperatur aussetzt, die einige Grade höher als ihr Siedepunkt ist, so erhält man daraus Wasser und Metagallussäure, ohne eine Spur Kohlensäure.

Ich habe mich nicht allein begnügt, die Bildung dieser verschiedenen Produkte zu bestätigen; ich habe sie dem Gewichte nach mit aller Sorgfalt bestimmt und mich versichert, dafs die folgenden Gleichungen genau das Resultat der Versuche repräsentiren.

$$\underbrace{C_{36}\ H_{36}\ O_{24}}_{\text{Gerbestoff}} = \underbrace{C_{33}\ H_{22}\ O_{11}}_{\text{Metagallussäure}} + \underbrace{C_3\ O_6}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{H_{14}\ O_7}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{C_6\ H_6\ O_3}_{\text{Pyrogallussäure}} = \underbrace{C_6\ H_4\ O_2}_{\text{Metagallussäure}} + \underbrace{H_2\ O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{C_7\ H_6\ O_5}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{C_6\ H_6\ O_3}_{\text{Pyrogallussäure}}$$

$$C_7\ H_6\ O_5 = CO_2 + H_2O + C_6\ H_4\ O_2$$

Möge es mir erlaubt seyn, auf die Nothwendigkeit einer genauen Bestimmung der Temperatur hinzuweisen, welcher man die organischen Substanzen aussetzt, so wie auf die

nicht geringere Wichtigkeit, welche auf die stufenweise Erhöhung derselben gelegt werden mufs.

Man hatte bis jetzt wohl die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure und den Gerbestoff gekannt, allein die bestimmten und scharf begrenzten Resultate, die ich beschrieben habe, mufsten allen Beobachtern zeither entgehen, weil sie keine Rücksicht auf die Temperaturgrade und auf die Unerläfslichkeit genommen haben, mit derselben nur stufenweise zu steigen und beständig bei dem Punkte zu erhalten, wo eine Veränderung bemerkbar wird.

Die beste Methode, die einzige rationelle, um die Wirkung der Wärme auf eine organische Substanz zu erforschen, besteht darin, dafs man diese Substanz mit einem Bade umgibt, dessen Temperatur langsam und gleichförmig zunimmt.

Sobald irgend eine Erscheinung sich zeigt, mufs man sogleich das Feuer mäfsigen und man erhält es auf einem und demselben Grade, während der ganzen Dauer dieser Erscheinung.

Die Produkte werden gesammelt und untersucht; man fährt alsdann fort, das in der Retorte Zurückgebliebene weiter zu erhitzen, bis sich wiederum eine neue Erscheinung zeigt.

Indem ich auf diese Weise zuerst den Gerbestoff und die verschiedenen Gallussäuren und darauf einige andere Substanzen untersucht hatte, bin ich zu der Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes über die Erzeugung der Pyrogensäuren gelangt; es hat mich auf neue Resultate geführt, die einen der verwickeltsten Punkte der Chemie auf eine auffallende Weise vereinfachen.

Ellagallussäure (acide ellagique).

Ich habe mir nur eine geringe Menge dieser Substanz verschaffen können; sie bildet sich nach Herrn Chevreul

zu gleicher Zeit mit Gallussäure, wenn man einen Galläpfelaufgufs der Luft aussetzt. Wenn man das Gemenge beider mit kochendem Wasser auswäscht, so löst sich die Gallussäure auf und die Ellagallussäure, welche zurückbleibt, wird nun rein erhalten, wenn man sie in schwacher Kalilösung auflöst und mit einer Säure niederschlägt.

Bei 120° verliert die Ellagallussäure 11,7 Procent ihres Gewichts Wasser.

0,440 Gr. troch. Säure liefert. 0,888 Kohlens. u. 0,107 Wasser
0,424 » — — — 0,868 — — 0,095 —

Darnach hat man

	I.	II.
Kohlenstoff	55,80	55,69
Wasserstoff	2,66	2,48
Sauerstoff	41,54	41,83
	100	100

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_7\ H_4\ O_4$ und wenn man annimmt, dafs sie 1 Atomgewicht ausdrückt, so ist die krystallisirte Ellagallussäure $C_7\ H_4\ O_4 + H_2\ O$. Sie unterscheidet sich demnach von der Gallussäure darin, dafs sie die Bestandtheile eines Atoms Wasser weniger enthält. Der folgende Versuch kann als eine vollständige Bestätigung der Analyse angesehen werden.

Nachdem zu wiederholten Malen der krystallinische in einem Galläpfelaufgufs erzeugte Absatz mit kochendem Wasser gewaschen worden war, behandelte ich den Rückstand mit Aetzkali und sättigte die Flüssigkeit nach der Filtration mit Salzsäure, um das ellagallussaure Salz zu zersetzen und die Säure niederzuschlagen; aber anstatt der Ellagallussäure erhielt ich eine reichliche Krystallisation von Gallussäure.

Ich glaubte, dieselbe Erscheinung mit einer andern Ellagallussäure wieder hervorbringen und ihr auf diese Weise diejenige Quantität Wasser wiedergeben zu können, welche

ihr zur Verwandlung in Gallussäure fehlt, aber es gelang nicht; stets wurde daraus wieder Ellagallussäure erhalten. In jedem Falle, zweifle ich nicht, daſs bei häufiger Wiederholung dieses Versuchs, wenn man die Concentration oder die Stärke der Kalilauge oder der Säure wechseln läſst, diese Erscheinung, so wie ich sie angegeben habe, sich wieder zeigen muſs. Der Mangel an Substanz verhinderte mich, diesen Versuchen eine gröſsere Ausdehnung zu geben.

Pyrogallussäure.

Es ist, wie der Name schon andeutet, diejenige Säure, welche durch die Wirkung der Wärme aus Gallussäure hervorgeht. Ich habe schon erwähnt, daſs die zu ihrer Bildung nöthige Temperatur 210 — 220° beträgt und daſs, wenn man diese Grenze überschreitet, wenn man z. B. bis 240 — 250° erhitzt, daſs in diesem Falle nicht die kleinste Spur hervorgebracht wird; in letzterem Falle wird eine andere Säure gebildet, die ich Metagallussäure genannt habe.

Die Darstellung derselben verlangt deshalb viele Vorsicht. Am besten gelingt sie, wenn man die mit Gallussäure zur Hälfte angefüllte Retorte in ein Oelbad setzt und eine Thermometer in letzteres einsetzt, nach welchem die Temperatur jeden Augenblick geregelt werden kann. Wenn man über freiem Feuer arbeitet, so ist ein Bad von Chlorzink dem Oelbade vorzuziehen.

Die durch Sublimation erhaltene Gallussäure ist blendend weiſs wie Schnee; sie bildet sehr verlängerte Blättchen oder Nadeln, ist auſserordentlich leicht im Wasser und auch im Alkohol und Aether löslich.

Ihre Wirkung auf Lakmuspapier ist sehr schwach und die Röthung kaum sichtbar.

Sie schmilzt gegen 115° und kommt bei 210° ins Sieden; ihr Dampf ist geruchlos und schwach stechend.

Bei 250° schwärzt sie sich stark, entläſst Wasser und gibt einen reichlichen Rückstand von Metagallussäure.

Kali, Natron, Ammoniak bilden mit der Pyrogallussäure im Wasser sehr lösliche Salze Das Kalisalz krystallisirt in rhomboedrischen Tafeln von groſser Weiſse.

Die Pyrogallussäure trübt Strontian- u. Barytwasser nicht; sie färbt sich bei Gegenwart von löslichen Metalloxyden nur dann, wenn Sauerstoff oder Luft freien Zutritt haben.

Gieſst man schwefelsaures Eisenoxyd in eine warme oder kalte Auflösung von Pyrogallussäure, so wird das Oxyd augenblicklich in Oxydul zurückgeführt, die Flüssigkeit nimmt eine sehr schöne rothe Farbe an, ohne die kleinste Spur eines Niederschlags fallen zu lassen. Es bildet sich keine Kohlensäure, so wie es bei dem Gerbestoffe und der Gallussäure unter denselben Umständen geschieht.

Wenn man anstatt der freien Säure ein lösliches pyrogallussaures Salz oder Eisenoxydhydrat anwendet, so erhält man eine Flüssigkeit und einen Niederschlag von einer sehr dunkeln blauen Farbe.

Krystallisirte Pyrogallussäure verliert beim Schmelzen nichts von ihrem Gewichte. Die Krystalle, welche die vorsichtige Destillation des Gerbestoffs liefert, sind in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung durchaus die nämlichen wie die, welche durch Sublimation die Gallussäure liefert.

I.	0,583	Pyrogalluss. lieferten	1,205	Kohlens. u.	0,256	Wasser
II.	0,880	— —	1,830	— —	0,386	—
III.	1,160	— —	2,425	— —	0,500	—

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	57,14	57,49	57,80
Wasserstoff	4,86	4,86	4,78
Sauerstoff	38,00	37,65	37,42
	100	100	100

Die zu den beiden ersten Analysen verwendete Säure war aus Gallussäure, die der dritten mit Pyrogallussäure angestellt, welche die Destillation von Gerbestoff geliefert hatte.

Die Formel C_6 H_6 O_3 ergibt sich aus diesen Versuchen. Es ist die nämliche welche Berzelius seit langer Zeit für ihre Zusammensetzung gegeben hat, aber er hatte nur die Säure analysirt, welche ihm die trockne Destillation der Gallussäure lieferte; die Pyrogallussäure aus dem Gerbestoffe ist bis jetzt nicht analysirt worden. Einige Chemiker sind selbst der Meinung gewesen, dafs letztere von der Pyrogallussäure verschieden sey.

Für die Sättigungskapacität dieser Säure, so wie sie die Analyse des neutralen Bleisalzes ergibt, erhielt ich die Zahlen 791 und 795; sie fallen mit dem Atomgewicht, welches die Theorie anzeigt, zusammen.

Die theoretische Zusammensetzung ist:

			100 Th.
C_6	=	458,628	57,61
H_6	=	37,438	4,70
O_3	=	300,000	37,69
		796,066	

Metagallussäure *).

Man verschafft sich diese neue Säure, wenn man den Gerbestoff oder Gallussäure einer Temperatur von 250° aussetzt. Sie bleibt in dem Destillirgefäfse in Gestalt einer schwarzen, sehr glänzenden, geschmacklosen und im Wasser gänzlich unlöslichen Masse zurück. Kali, Natron, Ammoniak und Yttererde lösen sie hingegen mit Leichtigkeit auf. Giefst man in diese Auflösungen eine Säure, so schlagen sich

*) Diese Säure könnte man auch Melogallussäure nennen, ein Name, welcher zugleich an die schwarze Farbe derselben erinnern würde.

schwarze Flocken nieder, welche genau die nämliche Zusammensetzung besitzen wie die auf trockenem Wege erhaltene Säure.

Das metagallussaure Kali, durch Kochen einer Kalilauge mit überschüssiger gallertartiger Säure dargestellt, verändert die Pflanzenfarben nicht; es schlägt die Blei-, Eisen-, Kupfer-, Magnesia-, Zink-, Silber-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze schwarz nieder.

Kohlensaures Kali und Natron werden von Metagallussäure unter Aufbrausen zersetzt, aber sie besitzt keine Wirkung auf den kohlensauren Baryt, selbst nicht auf Barytwasser, ohne Zweifel ihrer grofsen Unlöslichkeit wegen und weil der metagallussaure Baryt eben so schwerlöslich ist.

I. 0,285 Grm. durch Destillation von Gallussäure erhaltene Metagallussäure lieferte 0,693 Kohlensäure und 0,101 Wasser.

II. 0,380 Grm. aus Gerbestoff dargestellte Säure gab 0,123 Wasser und 0,920 Kohlensäure.

III. 0,458 Grm. derselben Säure, welche aus ihrer Auflösung in Kali durch Salzsäure niedergeschlagen, gewaschen und bei 120° getrocknet worden war, gab 1,110 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	67,25	66,94	67,01
Wasserstoff	3,92	3,85	3,82
Sauerstoff	28,33	29,21	29,17
	100	100	100

Die Formel $C_6\ H_4\ O_2$ stimmt mit diesen Analysen sehr gut überein. Sie steht überdies in vollkommenem Einklange mit den Erscheinungen, die man bei der Wirkung der Wärme auf die Gallus-, Pyrogallus- u. die Tanninsäure (Gerbestoff) beobachtet.

0,780 Grm. metagallussaures Silberoxyd hinterliefsen nach dem Glühen eine Quantität metallisches Silber, welche 0,420 Oxyd entsprach; daraus ergibt sich als Atomgewicht der Säure die Zahl 1243.

1,273 desselben Silbersalzes lieferten 0,170 Wasser und 1,592 Kohlensäure; wenn man von dem Gewicht des Salzes das darin enthaltene Silberoxyd abzieht, so findet man für die Zusammensetzung der mit letzterem verbundenen Säure folgende Zahlen:

Kohlenstoff	72,86
Wasserstoff	3,18
Sauerstoff	23,96
	100

Die aus dieser Analyse hervorgehende theoretische Zusammensetzung ist:

C_{12}	=	917,256	73,10
H_6	=	37,438	2,98
O_3	=	300,000	23,92
		1254,694	100

Die Formel für die Zusammensetzung der freien Säure ist $C_{12}\ H_8\ O_4$; mit Basen vereinigt verliert sie 1 At. Wasser und wird dadurch zu $C_{12}\ H_6\ O_3$.

Herr Boullay hat vor einigen Jahren angegeben, dafs das Ulmin (Moder) dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die Pyrogallussäure, dafs er mithin isomerisch mit derselben ist. Da mir sehr viel daran gelegen war, die wahren Verhältnisse in der Zusammensetzung beider Körper kennen zu lernen, so habe ich mit vieler Sorgfalt das Ulmin analysirt, aber ganz andere Resultate als Hr. Boullay erhalten.

Es enthält ein viel gröfseres Verhältnifs Kohlenstoff und Wasserstoff als dieser Chemiker angibt. Die Ursache der Abweichung unserer Analysen rührt von der aufserordentli-

chen Schwierigkeit her, mit welcher das Ulmin mit Kupferoxyd verbrennt. Diese Schwierigkeit ist so grofs, dafs eine vollkommene Verbrennung nur durch eine der Weifsglühhitze nahekommende lange anhaltende Temperatur bewirkt werden kann.

Hr. Boullay, welcher selbst über die Richtigkeit seiner Analysen Zweifel hegte, hatte die Absicht sie wieder aufzunehmen, als ich ihm die Resultate der meinigen mittheilte. Er hatte schon angedeutet, wie schwer es ist, das Ulmin vollkommen zu verbrennen. Wenn man der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und einem Ueberschusse von Alkalien den Gerbestoff, die Gallus- und Pyrogallussäure überläfst, so werden diese Materien sehr schnell zerstört; sie verwandeln sich in eine rothe färbende Substanz, welche mit einer gewissen Menge Kohlensäure in Auflösung bleibt; letztere beträgt in allen Fällen weniger, als das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs. Auf diese merkwürdige Thatsache ist zuerst von Herrn Chevreul aufmerksam gemacht worden.

Die färbende Materie, die in diesen verschiedenen Zersetzungen erzeugt wird, scheint bei allen die nämliche zu seyn; sie wird durch Zusatz einer Säure nicht niedergeschlagen.

Man kann sie frei erhalten, wenn man die rothe alkalische Flüssigkeit mit einer Säure neutralisirt, bis zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Weingeist auszieht. Die färbende Materie löst sich hierbei allein auf.

In einer andern Abhandlung werde ich auf die Eigenschaften dieser Substanz, so wie auf das Ulmin, welches sich derselben in mancher Hinsicht nähert, zurückkommen. Ich habe mir ferner eine Prüfung der verschiedenen Gerbestoffarten vorgenommen, und hoffe alsdann darzuthun, ob die Körper, welche man mit diesem Namen bezeichnet hat, wirklich existiren oder ob sie nicht vielmehr Verbindungen

eines und desselben Gerbestoffs mit wechselnden organischen Materien sind, die gegen ihn die Rolle einer Base spielen.

Die hauptsächlichsten in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen führen zu folgenden Schlüssen.

Durch die Methode, welche ich beschrieben habe, kann der Gerbestoff mit Leichtigkeit in Menge und in vollkommen reinem Zustande erhalten werden.

Der Gerbestoff ist eine Säure von sehr einfacher Zusammensetzung; er verbindet sich mit den verschiedenen Basen, sättigt sie vollkommen und bildet damit scharf karakterisirte Salze.

Die Gallussäure präexistirt nicht in den Galläpfeln; sie ist das Produkt der Wirkung der Luft auf den Gerbestoff, der darin enthalten ist.

Bei 215° verwandelt sich die Gallussäure in Kohlensäure, und in reine Pyrogallussäure, in der Weise, daſs 1 Atom der letzteren plus 1 At. Kohlensäure ihre Zusammensetzung repräsentirt.

Die Ellagallussäure unterscheidet sich von der Gallussäure durch 1 Atom Wasser, welches sie weniger enthält; sie kann durch Aufnahme von Wasser wieder in Gallussäure verwandelt werden.

Die Pyrogallussäure kann sich auf ihrer Seite durch die Wärme in Wasser und Metagallussäure verwandeln.

Der Gerbestoff, den man richtiger Tanninsäure nennen muſs, gehört ganz an die Seite der Gallussäure. Es besteht zwischen beiden eine groſse Aehnlichkeit hinsichtlich der Art, wie die Wärme oder wie starke Basen bei Gegenwart von Luft darauf einwirken. Vielleicht haben sie ein gemeinschaftliches Radikal; ohne übrigens Hypothesen Gewicht zu geben, sind diese beiden Körper, so wie man sie kennt, zwei von einander verschiedene Säuren.

Der Gerbestoff kann vielleicht ein schätzbares Arznei-

mittel werden, indem er in Beziehung auf die zusammenziehende Eigenschaft der Pflanzenstoffe das ist, was das Chinin hinsichtlich der China darstellt.

Die Leichtigkeit, mit welcher er dargestellt werden kann, wird ihm als Reagens den Vorzug vor dem Galläpfelaufgusse geben, deren dunkle Farbe und vielerlei Bestandtheile der Schärfe eines Versuches zuweilen entgegen treten dürften.

Ueber die Zusammensetzung der Gerbesäure (Gerbestoff) und der Gallussäuren

von

Justus Liebig.

Wenn der Zusammenhang einer Reihe sehr verwickelter Erscheinungen auf eine einfache und befriedigende Art erklärt werden kann, so scheint es mir in der Verbindlichkeit eines jeden Chemikers zu liegen, die Ueberzeugung von der Richtigkeit und Wahrheit dieser Entwickelung zu bekräftigen, im Fall ihm dazu Gelegenheit dargeboten wird. Wir streben ohne Ausnahme, ein gemeinschaftliches Ziel zu erreichen, eine aus dem Wege geräumte Schwierigkeit ist ein Vortheil, der jedem zu Gute kommt; die Prüfung der in einer Untersuchung gegebenen Beweise kann deshalb niemals als Zweifel an der Wahrhaftigkeit des Entdeckers betrachtet werden: sie ist, wenn die Wissenschaft reelle Fortschritte machen soll, eine unbedingte Nothwendigkeit.

Von diesem Gesichtspunkte aus mufs man die in dieser Notiz enthaltenen Analysen betrachten. Hr. Pelouze hat die Güte gehabt, mir einige der von ihm in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Produkte mitzutheilen,

und obgleich diese Analysen nur mit sehr kleinen Mengen und nur einmal angestellt sind und deshalb die Schärfe nicht besitzen können, welche man durch Wiederholungen erreicht, so beweisen sie dennoch augenscheinlich, daſs der Schluſs, zu welchem Herr Pelouze gelangt ist, als der wahre Ausdruck der Erscheinungen angesehen werden muſs.

Ich kann nicht umhin, die schöne Arbeit des Hrn. Pelouze mit einer andern zu vergleichen *), der man es ansieht, daſs sie das Resultat jahrelang fortgesetzter Versuche ist. Die Arbeit des Hrn. Büchner dreht sich um die Ueberwindung zahlloser Schwierigkeiten, die auf dem eingeschlagenen Wege nicht zu heben waren; sie liefert unzählige Versuche ohne Resultat; die andere sucht die Quelle und Ursache der Schwierigkeiten auf und die Kenntniſs von der Zusammensetzung dieser Stoffe läſst darüber nicht den kleinsten Schatten eines Zweifels. Beide unterscheiden sich in dem Wege der Untersuchung: die eine folgt dem Gange der alten absterbenden organischen Chemie, sie ist qualitativ; die andere schlägt den einzigen und wahren Weg, den Weg der Elementaranalyse ein und er führt zu bleibenden Schlüssen.

Die Bedeutung der Elementaranalyse bei organischen Untersuchungen muſs durch diese Arbeiten einem Jeden einleuchtend werden. In der anorganischen Chemie ist die Analyse der letzte Zweck, das Resultat der Untersuchung; in der organischen ist sie das einzige sichere Reagens, sie ist ein Mittel zur Untersuchung. Das Waschen eines Thonerdeniederschlags, die Scheidung dieser Erde von Eisenoxyd sind, verglichen mit der Ausführung einer organischen Analyse, schwierige Operationen, und nur die Unbekanntschaft mit derselben oder die Scheu läſst sie schwer erscheinen.

---

*) Neueste Entdeckungen über die Gerbesäure von A. W. Büchner. Frankfurt 1833.

Die nackte Beschreibung der Veränderungen, die ein organischer Körper durch den Einfluss anderer Agentien erleidet, ist wahrhaft trostlos, denn sie erklärt nichts, wenn uns seine Zusammensetzung unbekannt ist. Kennen wir aber seine Zusammensetzung und die von zwei oder drei seiner Produkte, so gibt sich die Erklärung von selbst. Ist die Natur einer Verbindung genau ausgemittelt, ist ihr allgemeines Verhalten genau karakterisirt, was liegt uns an der Kenntniss von dem besonderen Verhalten der nämlichen Verbindung zu dreitausend Salzen und eben so viel tausend andern organischen Stoffen.

Mit der Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen verhält es sich auf ähnliche Art; wir dürfen unsere Zeit und Kraft keinem Gegenstande opfern, der uns nicht reellen Nutzen bringt: welcher Vortheil erwächst uns aber aus der quantitativen Kenntniss von dem Gehalte in einer Pflanze an Wasser, flüchtigem Oel, gewürzhaftem, grünem, scharfem Weichharz, Holzfaser, gummigem Extraktivstoffe, extraktivem Bitterstoffe etc. etc.; alle diese Stoffe wechseln je nach den Mitteln, die man darauf einwirken liess, sie wechseln je nach dem Alter, je nach dem Standorte der Pflanze; suchen wir bei diesen Analysen nur denjenigen Bestandtheil auf, von welchem wir in der Medizin oder zu irgend einem andern Zwecke Gebrauch machen können, der in Pflanzen von derselben Familie oder Gattung nicht wechselt, bestimmen wir seine Quantität, wenn wir Vergleichungen anstellen wollen: alle übrigen Bestandtheile sind weniger Berücksichtigung werth.

Ich komme nach dieser Abschweifung auf die Untersuchung des Herrn Pelouze zurück. Gerbesäure (Tanninsäure); die Darstellung derselben nach der von Herrn Pelouze angegebenen Methode gelingt ganz leicht; gemeinschaftlich mit Professor Geiger habe ich darüber einen direkten Versuch angestellt und die Anwendung der Real-

schen Presse sehr vortheilhaft gefunden. Der ätherische Auszug setzte sehr wenig von der dicken syrupartigen Lösung der Gerbesäure in Wasser ab, allein wenn man ihn mit Zusatz von etwas Wasser schüttelte, so bildeten sich sogleich zwei Schichten, von welchen die untere schwere Schicht eine koncentrirte kaum blafsgelb gefärbte Auflösung von reiner Gerbesäure darstellte. Es scheint demnach, als ob dieser Körper in dem wasserfreien Zustande, wie er in den Galläpfeln enthalten ist, von gewöhnlichem Aether aufgelöst wird, aber diese Auflöslichkeit sogleich verliert, sobald er sich mit Wasser verbinden kann; einmal mit Wasser vereinigt wird er selbst in getrocknetem Zustande vom Aether nicht mehr aufgenommen. Die koncentrirte wässrige Auflösung liefert ihn beim Verdampfen farblos oder schwach blafsgelb gefärbt; alle Gallussäure, die ihm beigemischt gewesen ist, bleibt in dem Aether aufgelöst.

0,361 Gerbesäure lieferte 0,134 Wasser und 0,6855 Kohlensäure. Dies gibt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,5059
Wasserstoff	4,1240
Sauerstoff	43,3700

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_{12}$, welche Hr. Pelouze und Berzelius angeben, nicht ganz genau; man wird leicht bemerken, dafs auch in den von diesen Chemikern angestellten Analysen die Kohlenstoffmenge etwas zu hoch und die Wasserstoffmenge zu klein ausgefallen ist. Dies macht es nun wahrscheinlich, dafs die Gerbesäure weniger wie 18 At. Wasserstoff enthält. Berechnen wir alle diese Analysen nach dem Atomgewichte, so wie es Hr. Pelouze durch die Analyse der Bleisalze und des Eisensalzes gefunden hat, so erhalten wir folgende Zusammensetzung:

18 C	=	1365,866	51,43
16 H	=	99,824	3,81
12 O	=	1200,000	44,76
		2665,690	100

Diese Formel scheint mir durch das Verhalten der Gerbesäure gegen Sauerstoffgas vollkommen gerechtfertigt zu werden; nach den Versuchen von Hrn. Pelouze verwandelt sie sich bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoffgas in Gallussäure und an die Stelle des Sauerstoffgases tritt, als das zweite Produkt dieser Zersetzung, ein gleiches Volum Kohlensäure.

Dieses Verhalten erklärt sich aus der Formel $C_{18} H_{16} O_{12}$ vollkommen; aus einem Atom Gerbesäure entstehen hierbei durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff genau 2 Atome krystallisirte Gallussäure und 2 Atome Kohlensäure, während nach der Formel $C_{18} H_{18} O_{12}$ zwei Atome Wasserstoff übrig bleiben, von denen man nicht weifs, wo sie hinkommen. Man mufs natürlich voraussetzen, wenn andere Produkte hierbei entstehen, dafs diese von der weitern Zersetzung der Gallussäure bedingt sind; es liegt wenigstens kein Grund vor zu glauben, dafs diese Veränderung sich auf eine andere Weise verhält.

Gallussäure. Man hat schon längst es wahrscheinlich gemacht, dafs die aus Galläpfeln gewonnene Gallussäure ein Produkt der Zersetzung der Gerbesäure sey. Hr. Pelouze hat diese Vermuthung zur Gewifsheit erhoben; seine Versuche beweisen, auf welche Art diese Verwandlung vor sich geht. Die Gerbesäure zerlegt sich bei Gegenwart von Luft und Wasser; sie verschwindet völlig und an ihrer Stelle finden wir Kohlensäure und Gallussäure. Ich habe folgende Resultate erhalten:

0,381 bei 120° getrocknete Gallussäure lieferte 0,687 Kohlensäure und 0,125 Wasser. Dies gibt für 100 Theile:

Kohlenstoff	49,8584
Wasserstoff	3,6453
Sauerstoff	46,4961
	100

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel C_7 H_6 O_5.

Pyrogallussäure. Wenn die trockne Gallussäure einer Temperatur von 215° ausgesetzt wird, so zerlegt sie sich ohne Rückstand in Kohlensäure und in eine neue Säure, die sogenannte Pyrogallussäure; sie ist schon längere Zeit bekannt gewesen und ihre Zusammensetzung wurde zuerst durch Herrn Berzelius ausgemittelt. Die Versuche des Hrn. Pelouze haben die Analyse von Berzelius bestätigt; wenn auch eine weitere Bestätigung höchst überflüssig erscheinen könnte, so will ich doch hier das Resultat meiner Analyse angeben.

Von 0,5395 getrocknete Pyrogallussäure ist erhalten worden 0,236 Gr. Wasser und 1,121 Kohlensäure; in 100 Th.:

57,512	Kohlenstoff
4,864	Wasserstoff
37,624	Sauerstoff

Diese Zahlen entsprechen der Formel C_6 H_6 O_3, der nämlichen, zu welcher die erwähnten Chemiker gelangt sind.

Metagallussäure. Der Temperatur von kochendem Oel ausgesetzt, zerfällt die Gerbesäure gänzlich in Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure; die nämlichen Produkte liefert die Gallussäure; bei der Pyrogallussäure bleibt die Bildung der Kohlensäure aus, man erhält unter den nämlichen Verhältnissen nur Wasser und Metagallussäure. Aus den bekannten Zusammensetzungen der Gerbesäure, Gallussäure und Pyrogallussäure kann man mit Gewifsheit die der Metagallussäure folgern; die Analysen des Hrn. Pelouze lassen darüber nicht den mindesten Zweifel übrig. Nach der Formel für den Gerbestoff C_{18} H_{18} O_{12} entstehen nur 2 Atome

bei einer höheren Temperatur 5½ At. Metagallussäure, 3 At. Kohlensäure und 7 Atome Wasser; ohne behaupten zu wollen, dafs diese Zerlegung unwahrscheinlich sey, weil die Produkte nicht in graden Atomzahlen aufgehen, scheint mir die Formel C_{18} H_{16} O_{12}, welche ich für richtiger halte, diese Zersetzung zum wenigsten eben so gut zu erklären, denn nach der letzteren entstehen aus 3 At. Gerbesäure 8 At. Metagallussäure, 8 At. Wasser und 6 At. Kohlensäure.

Man kann den Elementen nach die Gerbesäure als eine Verbindung von 4 At. Pyrogallussäure und 3 At. Kohlensäure, und die Gallussäure als aus 4 At. Pyrogallussäure mit 4 At. Kohlensäure zusammengesetzt, betrachten. Unter gewissen Umständen könnte darnach die Gallussäure durch Verlust von ¼ dieser Kohlensäure wieder in Gerbesäure übergehen.

Der Einflufs bestimmter Temperaturen auf organische Verbindungen ist eine der merkwürdigsten Thatsachen, es ist eine Entdeckung, die zu den unerwartetsten Resultaten schon jetzt geführt hat und noch führen wird; der Einflufs der Wärme im Allgemeinen ist uns allerdings nicht unbekannt gewesen, allein von der Seite, wie wir ihn durch die Versuche des Herrn Pelouze kennen lernen, mufs diese Kenntnifs als eine neue und wichtige Entdeckung betrachtet werden, die ihm allein angehört; sie wird uns, wie es scheint, über die Ursachen der Isomerie nicht lange mehr in Ungewifsheit lassen.

Man könnte hier wohl die Frage aufwerfen, ob sich in manchen organischen Stoffen die Kohlensäure nicht grade so verhält wie das Wasser. Wir scheiden durch Temperaturen über 100° oder durch starke Basen aus sehr vielen dieser Verbindungen Wasser ab, was darin auf eine andere Weise als wie in wasserhaltigen Salzen enthalten seyn mufs. Diese Erfahrung ist uns so bekannt, dafs wir nur darüber zweifelhaft sind, ob dieses Wasser in allen Fällen als fertig gebil-

detes Wasser oder nur seinen Bestandtheilen nach darin enthalten ist. Wir sehen nun eine andere Verbindung, die Kohlensäure, die nämliche Rolle spielen; dürfen wir sie fertig gebildet darin voraussetzen oder nur ihren Bestandtheilen nach? Es läſst sich der einen Meinung entgegensetzen, daſs wir z. B. aus Kohlensäure und Pyrogallussäure keine Gallussäure hervorbringen können, allein dieser Einwand bedeutet nicht viel, denn mit den anorganischen Verbindungen geht es uns nicht besser. Um schwefligsaures Gas mit Sauerstoffgas zu Schwefelsäure zu vereinigen, gehören gewisse Bedingungen, ohne welche wir die Verbindung nicht zu Stande bringen; es läſst sich denken, daſs diese Bedingungen oder Umwege in Beziehung auf die organischen Körper noch gefunden werden können.

Gegen die Annahme der fertig gebildeten Kohlensäure spricht hauptsächlich der Umstand, daſs die Produkte der Zerlegung organischer Körper je nach den Umständen wechseln, sie sind eben so mannigfaltig als die Stoffe, welche darauf einwirken; nichtsdestoweniger halte ich es für gewiſs daſs es Verbindungen gibt, wie z. B. die Zuckerarten, worin die Kohlensäure die nämliche Rolle spielt, als wie das Wasser in den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen oder wie die Cyansäure in dem Harnstoffe.

Nichts hindert uns vorläufig, Zusammensetzungen ähnlicher Art zu Vergleichungen zu wählen, wenn sie auch zu nichts führen sollten als daſs hier und da einmal ein Versuch ohne Resultat angestellt wird. Das Geheimniſs aller derjenigen, welche Entdeckungen gemacht haben, liegt darin, daſs sie nie etwas für unmöglich hielten.

Ueber das Verhalten der Aepfelsäure bei erhöheter Temperatur

von

J. Pelouze.

Aus einem Briefe an J. L., vom 11. April.

Wenn man Aepfelsäure in einem Oelbade einer Temperatur von 175 — 180° aussetzt, so zerlegt sie sich in zwei Säuren von unmittelbarer Reinheit, ohne Abscheidung von Kohlensäure, Kohle oder einem gasförmigen Körper. Nur Wasser und ganz reines Wasser begleitet die Entstehung dieser beiden Säuren; sie sind beide flüchtig und krystallisiren mit Leichtigkeit. Die flüchtigste dieser Säuren besitzt folgende Zusammensetzung: $C_4\ H_2\ O_3 + H_2\ O$; sie verliert dieses Atom Wasser durch die Destillation und durch die Sättigung mit Basen.

Die andere dieser Säuren ist weniger flüchtig und weniger leicht löslich; sie ist isomerisch mit der vorher erwähnten. Im krystallisirten Zustande ist sie aus $C_4\ H_4\ O_4$ zusammengesetzt. In der Wärme erleidet sie keine Veränderung, allein bei ihrer Verbindung mit Basen verliert sie ebenfalls 1 Atom Wasser. Die beiden Bleisalze sind im getrockneten Zustande $PbO + C_2\ H_2\ O_3$, so daſs wenn man ein neutrales äpfelsaures Bleisalz erhitzt, und sein Verhalten das nämliche ist wie das der freien Säure, das neue Salz völlig neutral zurückbleibt, indem Wasser weggeht.

Neue Analyse der Kockelskörner

von

J. Pelletier und J. P. Couerbe.

Wenn die alten Chemiker die Analyse eines Vegetabils machen wollten, so brachten sie dasselbe ganz, die Blätter sammt Stengeln, die Blumen nebst den Früchten unter die Mörserkeule, oder in die Retorte, ohne die einzelnen Theile von einander abzusondern. Hr. Vauquelin scheint uns zuerst eine rationellere und wirklich analytische Methode befolgt zu haben.

Diese Methode besteht darin, der chemischen Analyse die botanische vorauszuschicken, indem man diejenigen Theile, deren Organisation und Verrichtungen augenscheinlich verschieden sind, vorerst mechanisch trennt, um sie alsdann für sich allein der chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Dieser mehr philosophische Gang ist allein geeignet, Licht über die Naturgesetze und die Pflanzenphysiologie zu verbreiten wie zur Entdeckung neuer organischer Grundstoffe zu führen, welchen Zweck der Analytiker nicht im bloſsen Interesse seines Rufs allein, sondern in dem der Wissenschaft zu erreichen streben muſs, denn es ist am wichtigsten das zu kennen was vorhanden ist, da aus einer groſsen Masse von Thatsachen immer die am festesten begründeten Theorien hervorgehen.

Wir dachten demnach, zu der Zeit, in welcher mehrere Chemiker sich mit so vielem Erfolge mit der Umwandlung organischer Stoffe in neue Materien und mit Aufsuchung der Weise, wie ihre Elemente gruppirt sind, beschäftigten, durch Wiederaufnahme einiger früher gemachten Analysen, ebenfalls einige uns angehörende Ideen geben und gleichzei-

tig die Wissenschaft mit einigen neuen Thatsachen bereichern zu können.

Die Frucht des Menispermum Cocculus wird der Gegenstand dieser Dissertation seyn und uns ein Beispiel geben, wie vortheilhaft es ist, der chemischen Analyse eine, wenn auch nur grobe mechanische vorangehen zu lassen. Wir werden in der That zeigen, dafs in dem Kerne der Kockelskörner nur ein krystallisirbarer Stoff enthalten ist, während sich in den Schalen 3 neue Substanzen befinden, wovon die eine regelmäfsig krystallisirbar und neutral, eine 2te ebenfalls krystallisirbare, aber eine wahre organische Salzbase ist.*)

Analyse des Kernes.

Die Analyse des Kernes der Kockelskörner, mit welcher wir beginnen wollten, ist sehr verwickelt, wenn auch nicht in dem Grade wie die der Hülsen. Um sie mit mehr Klarheit aus einander setzen zu können, wollen wir sogleich die Uebersicht der erhaltenen Produkte geben. Durch diese Methode wird der Gang der Analyse leichter begriffen.

Pikrotoxin	riechende Materie
Harz	Aepfelsäure
Gummi	mucusartige Materie
fette saure Materie	Amylum
wachsartige Materie	Holzfaser

*) Wir müfsten befürchten zu weitläuftig zu werden, wenn wir hier einen Auszug aus den früheren Arbeiten über die Kokkelskörner geben wollten. Man möge hierüber die Tabellen der Annales de chimie et de physique u. das Journal de pharmacie nachsehen. Wir wollen hier nur die Abhandlungen der Herren M. Boullay, Bulletin de pharmacie Bd. IV und Casaseca, Journal de pharmacie Bd. XII p. 99, anführen.

Unorganische Salze:

salpetersaures Kali	durch die Verbrennung erhalten
Chlorkalium	kohlensaures Kali,
schwefelsaures Kali	kohlensaurer Kalk,
	Mangan
	Eisen

Aus dieser Uebersicht wird man schon sehen, welchen Gang wir befolgen mufsten, um alle die von uns aufgeführten Materien zu finden. Wenn man bedenkt, dafs alle diese Substanzen auf einander reagiren, einander in die Auflösungen und Niederschläge begleiten und unter einander gewissermafsen feste Verbindungen eingehen, so wird man einsehen, dafs wir in anfangs vielleicht kleinlich erscheinende Einzelnheiten eingehen müssen, ohne welche man aber nicht zu den von uns erhaltenen Resultaten gelangen wird.

Die Kerne der Kockelskörner wurden 1) mit Schwefeläther, 2) siedendem Alkohol, 3) kaltem Wasser, 4) siedendem Wasser behandelt und keines dieser Lösungsmittel ward angewandt, ehe nicht die Substanz durch das vorhergehende vollkommen erschöpft war.

Der Aether gab uns das Pikrotoxin, das Fett und einen gelben, extraktartigen, gummigen Farbestoff, welcher durch die beiden vorhergehenden Substanzen mitgeführt wurde. Durch siedendes Wasser trennten wir das Fett von dem Pikrotoxin und der gummigen Materie und die beiden letzteren schieden wir durch Abdampfen und Krystallisiren. Von diesen 3 Substanzen bietet blos das Pikrotoxin Interesse dar; wir wollen daher auch sogleich zu dessen näherer Untersuchung übergehen.

Pikrotoxin (besser Cocculin; D. R.).

Diese merkwürdige von Hrn. Boullay entdeckte Substanz hat schon zu mehreren Controversarbeiten Anlafs gege-

ben. Zu der Zeit als die vegetabilischen Alkalien bekannt wurden, betrachtete Hr. Boullay, auf seine frühern interessanten Arbeiten zurückkommend, das Pikrotoxin als eine organische Salzbase und verblieb bei seiner von Hrn. Casaseca bestrittenen Meinung. Nach Hrn. Berzelius sind die von dem spanischen Chemiker zur Begründung seiner Meinung angegebenen Thatsachen zur Lösung der Frage unzureichend. In einer allgemeinen Arbeit über die Kockelskörner befolgte er unsern Plan zur Untersuchung der Natur und Eigenschaften der den wirksamen Theil der Körner ausmachenden Substanz; wir wollen freimüthig alles von uns Beobachtete erzählen.

Das Pikrotoxin zeigt sich unter verschiedenem äufseren Ansehen. Gewöhnlich krystallisirt es in Nadeln; allein unter einigen Umständen auch in seidenartigen biegsamen Fäden, durchsichtigen Blättchen, strahligen warzigen Massen und harten körnigen Krystallen. Diese Verschiedenheiten, welche manchmal, besonders wenn die Flüssigkeit sauer war, irre führen konnten, hängen blos von der Temperatur, der Concentration der Flüssigkeit und der Gegenwart eines fremden Körpers in dem wässrigen und alkoholischen Lösungsmittel ab.

Das Pikrotoxin braucht zu seiner Lösung 25 Theile siedenden und 150 Theile $+ 14°$ warmen Wassers.

Zahlreiche Versuche wurden von uns angestellt, um auszumitteln, ob das Pikrotoxin alkalisch sey; allein alle bestätigten unsere Meinung, dafs dasselbe keineswegs eine organische Salzbase sey und ohne es als eine wahre Säure betrachten zu wollen, da wir durch dessen Verbindung mit organischen Salzbasen beständige und wohlbestimmte Verbindungen erhielten, können wir versichern, dafs es eher negative als positive Eigenschaften besitzt; mit einem Worte, dafs es eher die Rolle einer Säure als die einer Base spielt. Gehen wir mehr ins Einzelne.

In 400 Grammen mit Salzsäure versetzten Wassers, so dafs dasselbe das Lakmuspapier nur eben stark röthete, setzten wir allmälig einige Grammen Pikrotoxin; wir konnten aber weder die Säure sättigen, noch deren Wirkung auf das Lakmuspapier schwächen. Wir setzten nun einen grofsen Ueberschufs Salzsäure zu und filtrirten die siedende Flüssigkeit. Die nach dem Erkalten erhaltenen schönen Krystalle wurden auf dem Filter so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser weder Lakmus röthete noch Silberlösung trübte, alsdann wieder in Wasser aufgelöst und krystallisiren lassen; allein das erhaltene Pikrotoxin enthielt keine Spur Salzsäure. Mit mehreren andern Säuren wurden ähnliche Versuche gemacht und immer dasselbe Resultat erhalten. Mit Essigsäure erhielten wir ebenfalls eine Krystallisation von Pikrotoxin, welche ausgewaschen und mit Mineralsäuren zusammengebracht keine Essigsäure ausgab und mit doppelt-kohlensaurem Kali behandelt keine Spur essigsaures Kali lieferte. Das Verhalten des Jods gegen das Pikrotoxin scheint ebenfalls zu beweisen, das das Pikrotoxin der Klasse der vegetabilischen Alkalien fremd ist. Läfst man nämlich Jod und Pikrotoxin in destillirtem Wasser zusammen sieden, so wird die Flüssigkeit sauer und bleibt es auch, ungeachtet eines darin enthaltenen grofsen Ueberschusses an Pikrotoxin. Durch wiederholte Auflösungen und Krystallisationen erhält man es vollkommen rein wieder, folglich frei von Jod und Jodwasserstoffsäure.

Koncentrirte Säuren zerstören das Pikrotoxin. Schwefelsäure scheint bei 14° anfangs nicht darauf zu wirken, allein in dem Maafse als die Berührung fortdauert, färbt sich die Materie gelb und später safranroth; bei der geringsten Erwärmung wird die Materie gänzlich zerstört und verkohlt. Salpetersäure und salpetrige Säure verwandeln das Pikrotoxin in Kleesäure.

Die Säuren verbinden sich demnach nicht mit dem Pikrotoxin; die meisten begünstigen selbst nicht einmal die Löslichkeit desselben in Wasser; nur die Essigsäure macht hiervon eine Ausnahme.

Nicht so verhalten sich die Alkalien; diese alle vermehren die Löslichkeit des Pikrotoxins in Wasser; mit Kali und Natron kann man selbst beträchtliche Quantitäten auflösen. Durch Zusatz einer Säure zu der alkalischen Lösung wird das Pikrotoxin unverändert abgeschieden. Ebenso kann der in einer heifsen alkalischen Auflösung enthaltene Ueberschufs an Pikrotoxin durch Waschen und Krystallisiren von allem Alkali befreit werden. Läst man jedoch Kali, Natron oder Ammoniak im koncentrirten Zustande, besonders in gelinder Wärme auf das Pikrotoxin wirken, so wird dasselbe vollkommen verändert und in eine orangegelbe durch das Alkali auflöslich gemachte Substanz verwandelt. Diese Substanz kann durch Säuren als ein braunes Pulver ausgeschieden werden. Wir werden uns nicht bei dieser Materie aufhalten, welche wahre saure Eigenschaften besitzt, die uns aber mit der braunen Säure verwandt zu seyn scheint, welche man durch Behandlung einer grofsen Anzahl vegetabilischer Substanzen mit Kali erhält und von welcher W i n k l e r zuerst gesprochen zu haben scheint.

Kalk, Strontian, Baryt und Magnesia verbinden sich mit dem Pikrotoxin und verhindern dessen Krystallisation in prismatischen Nadeln. Der in den Kochelskörnern befindliche Kalk ist die Ursache, dafs das Pikrotoxin das Erstemal oft in Blättchen und kleinen Körnern krystallisirt erhalten wird. Dies geschieht auch durch den in der thierischen Kohle enthaltenen Kalk, welche man manchmal zur Entfärbung des Pikrotoxins anwendet; immer aber erhält man diese Substanz in Nadeln, wenn man der Flüssigkeit eine Säure zusetzt,

welche den Kalk zurückhält und so eine regelmäfsige Krystallisation des Pikrotoxins zuläfst.

Aus den vorhergehenden Thatsachen konnte man schon schliefsen, dafs das Pikrotoxin als eine Säure wirke; da wir uns jedoch mehr Gewifsheit über den elektrochemischen Zustand des Pikrotoxins verschaffen wollten, stellten wir einige Versuche an, deren Resultate nicht ohne Interesse zu seyn scheinen werden und die in der organischen Chemie mehr Anwendung erhalten können.

Wenn das Pikrotoxin in seinen Verbindungen mit Alkalien die Rolle einer Säure spielt, so mufs die Auflösung dieser Materie in alkalischem Wasser durch den Strom einer galvanischen Säule in der Art zerlegt werden, dafs sich das Pikrotoxin an den positiven und das Alkali an den negativen Pol begibt. Der Versuch gelang uns vollkommen, denn nach einer halbstündigen Einwirkung der Säule auf die alkalische Lösung des Pikrotoxins war dasselbe am positiven Pole in Form von schönen Nadeln heraus krystallisirt; der nach dem negativen Pole der Säule gewandte Theil der Röhre enthielt nur noch Kali aufgelöst und die Flüssigkeit hatte alles bitter schmeckende verloren. Aehnliche Versuche mit den Natron- und Ammoniakverbindungen gaben uns dieselben Resultate.

Darf man jedoch daraus, dafs das Pikrotoxin sich gegen die stark alkalischen Mineralalkalien als eine Säure verhält, schliefsen, dafs es, mit den verschiedenen organischen Materien verglichen, aus dem Range der Alkaloide in die Klasse der organischen Säure treten müsse? Zur Lösung dieser Frage hielten wir es für nothwendig, das Verhalten des Pikrotoxins gegen die vegetabilischen Salzbasen zu untersuchen. Wenn diese für sich allein unlösliche oder fast unlösliche Substanzen durch das Pikrotoxin löslicher werden, sich mit demselben zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen könnten, welche durch Mineralalkalien zerlegbar wären, wenn

endlich diese Verbindungen durch den elektrischen Strom so zerlegt würden, dafs sich das Pikrotoxin stets an den positiven und das Alkaloid immer an den negativen Pol begäbe, dann wäre die Frage entschieden

Das pikrotoxinsaure (cocculinsaure', d. R.' Brucin, welches wir zuerst darzustellen versuchten, erhielten wir durch Kochen von 1 Th. Brucin u. 4 Th. Pikrotoxin mit Wasser. Die siedend heifs filtrirte Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer Masse von seidenartigen biegsamen mattweifsen Krystallen. In siedendem Wasser nach starkem Auspressen derselben nochmals aufgelöst, wurden sie nach dem Erkalten mit ihren früheren äufseren Eigenschaften wieder erhalten. Aus der wässrigen Lösung derselben schlugen Mineralalkalien das Brucin nieder, welches sich durch seine Eigenschaft, durch Salpetersäure blutroth gefärbt zu werden, erkennen liefs. Endlich wird die wässrige Lösung der Verbindung in einer Vförmig gebogenen Röhre durch den elektrischen Strom schnell zerlegt, indem sich das Pikrotoxin in strahligen Krystallen am positiven und das Brucin in körnigen Krystallen am negativen Pole ausschied. Dieser Versuch gab uns Gelegenheit zu einer interessanten Bemerkung; die rothe Farbe nämlich, welche das Brucin in Berührung mit koncentrirter Salpetersäure erhält, wird auch durch den elektrischen Strom entwickelt und zeigt sich nach dem positiven Pole hin. Diese merkwürdige Erscheinung, welche wir auch bei mehreren abgeänderten Versuchen bestätigt fanden, und sich eben so wohl mit reinem Brucin als mit dessen Salzen erhalten läfst, kann zur Unterscheidung des Brucins von dem Morphin dienen, welches ebenfalls durch Salpetersäure geröthet wird, nicht aber durch den elektrischen Strom. *)

*) Wir wissen jedoch nicht, ob die Erscheinung auch durch eine stärkere Säule hervorgebracht wird; die unsrige hatte nur 80 Plattenpaare.

Mit dem Chinin, Strychnin, Cinchonin und dem Morphin bildet das Pikrotoxin ähnliche Verbindungen, wie mit dem Brucin. Sie werden alle gleichfalls durch den elektrischen Strom zersetzt, indem sich das Alkaloid immer an den negativen Pol begibt und daselbst manchmal krystallisirt, während sich das Pikrotoxin an den positiven Pol begibt.

Wir müssen jedoch bemerken, dafs das Pikrotoxin durch das Morphin weniger löslich gemacht wird, als durch die andern Alkaloide, was zu beweisen scheint, dafs die alkalische Kraft des Morphins sehr schwach ist; allein das Morphin wird viel löslicher, weil dessen Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen und durch den elektrischen Strom am negativen Pole getrübt wird.

Das Narkotin, das schwächste der Alkaloide, wird durch die Einwirkung des Pikrotoxins löslicher, welches sich ebenfalls mit ihm zu verbinden scheint. Die Verbindung wird durch Ammoniak getrübt und durch den elektrischen Strom zerlegt.

Dieser Versuch scheint uns unter allen am meisten die saure Eigenschaft des Pikrotoxins darzuthun, weil das Narkotin, diese fast indifferente Substanz sich noch elektropositiv gegen dasselbe verhält.

Nach allen diesen Beobachtungen glauben wir, dafs man das Pikrotoxin nicht mehr für eine Salzbase halten dürfe, sondern es vielmehr zu den vegetabilischen Säuren zählen müsse, indem wir jedoch bemerken, dafs seine sauren Eigenschaften nur sehr schwach sind, da seine Verbindungen durch Kohlensäure zersetzbar sind; wir werden weiter unten sagen, was wir von seiner Verbindungsfähigkeit halten.

Weiter oben sagten wir, dafs die anzuführenden Versuche in der organischen Chemie mehrfach angewendet werden könnten und wollen hier eine dieser Anwendungen an-

führen, indem wir uns vorbehalten, uns später weiter über diesen Gegenstand zu verbreiten.

Es ist eine am meisten verbreitete Meinung, dafs die organischen Alkalien fertig gebildet in den Vegetabilien existiren, allein an Säuren gebunden, und dafs man zu deren Darstellung sich einer stärkeren Basis, eines Mineralalkalis, bedienen müsse, um sie von dieser Säure zu scheiden. Aus dieser Nothwendigkeit zur Abscheidung der Alkaloide immer ein stärkeres Alkali anwenden zu müssen, schlossen einige Personen, die Alkaloide seyen nicht fertig gebildet in den Vegetabilien enthalten, sondern würden erst durch den Einflufs der Mineralalkalien gebildet, ähnlich wie in den fetten Körpern die Oelsäure, Margarinsäure, das Glycerin etc. Der folgende Versuch scheint uns die Präexistenz der Alkaloide darzuthun.

Wir liefsen den elektrischen Strom auf eine Opiumlösung wirken; in demselben Augenblicke schieden sich am negativen Pole kleine körnige Massen aus und gleichzeitig, allein in geringerer Menge, am positiven Pole leichte Flokken. Die am negativen Pole ausgeschiedene Substanz ward in Alkohol aufgelöst und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdampfen überlassen, wobei sich glänzende, alle Eigenschaften des Morphins besitzende Krystalle ausschieden. Die gelblich weifse, am positiven Pole angesammelte Materie röthete Lakmus, röthete die Eisenoxydauflösung und besafs mit einem Worte die Eigenschaften der Mekonsäure.

Da wir bei diesem Versuche weder ein Alkali noch eine Säure angewendet und aufserdem alle Vorsichtsmafsregeln gegen eine zufällige Berührung mit diesen Substanzen getroffen hatten, können wir schliefsen, dafs das Morphin im Opium präexistirt und auch ohne Anwendung einer alkalischen Substanz erhalten werden kann.

Es gibt eine grofse Anzahl vegetabilischer Substanzen,

in welchen man wegen der Natur und Energie ihrer Wirkung auf die thierische Oekonomie die Existenz einer organischen Salzbase vermuthet, ohne dafs man sie jedoch hätte auf chemischem Wege darstellen können; vielleicht könnte man mit Hülfe der galvanischen Säule dahin gelangen. Wir beschäftigen uns gegenwärtig mit einer Reihe Untersuchungen dieser Art.

Zur Bestimmung des Mischungsgewichtes des Pikrotoxins war eine konstante Verbindung desselben erforderlich, die genau analysirt werden konnte. Die Kali-, Natron- und Ammoniakverbindungen waren wegen ihrer Leichtlöslichkeit und Schwerkrystallisirbarkeit hierzu nicht anwendbar; die Verbindungen mit den organischen Basen würden besser haben dienen können, wenn die Mittel zur Analyse dieser Körper eine Bestimmung derselben ohne Verlust zuliefsen. Die Unmöglichkeit, auf diese Weise eine genaue Bestimmung zu erreichen, zwang uns daher um so mehr, dieses Mittel aufzugeben, als die Mischungsgewichte der organischen Alkalien noch nicht eine aufser aller Correktion liegende Genauigkeit haben.

Das Bleioxyd verbindet sich mit dem Pikrotoxin gleich den Alkalien und bildet damit ein unkrystallisirbares sehr lösliches Salz; aus diesem Grunde ohne Zweifel wird dasselbe weder durch das neutrale noch durch das basisch-essigsaure Blei gefällt.

Das pikrotoxinsaure (cocculinsaure) Bleioxyd wird von allen Säuren, selbst von der Kohlensäure zersetzt; alle schlagen das Pikrotoxin daraus nieder, welches sich bald zu einer krystallinischen Masse vereinigt. Wir erhielten dieses Salz, indem wir Pikrotoxin mit einem Ueberschusse an Bleioxyd kochen liefsen und die filtrirte Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe zur Trocknifs eindampften. Diese Verbindung ist schwer in konstanten Zusammensetzungs-Verhältnissen zu

erhalten und wir fanden auch bei der Analyse derselben sehr verschiedene Resultate. Um eine konstante Verbindung zu erhalten, mufs das Pikrotoxin mit dem Bleioxyde und wenig Wasser sehr lange zusammengerieben und dann noch lange gekocht werden. Zwei auf diese Weise dargestellte Salze gaben folgende Resultate:

	I.	II.
Bleioxyd	48	45
Pikrotoxin	52	55

Nach I. ist das Aequivalent des Pikrotoxins = 1510,7; wir werden weiter unten sehen, dafs es nahe dasselbe ist wie das aus der Elementaranalyse des Pikrotoxins abgeleitete. Da das Pikrotoxin nach dieser Analyse 5 At Sauerstoff enthält, so folgt daraus, dafs sich in den pikrotoxinsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 5 verhält und dafs seine Sättigungskapacität = 6,6 ist.

Wir wandten zur Elementaranalyse der Pikrotoxinsäure die Methode des Herrn Liebig an, welche hier in ihrer gröfsten Einfachheit anwendbar ist, da das Pikrotoxin keinen Stickstoff enthält. Wir versicherten uns auch, dafs es kein Krystallisationswasser enthält. Wir wollen die Zusammensetzung des Pikrotoxins ohne alles Detail geben:

	Gefunden	in Atomen		Berechnet
Kohlenstoff	60,91	12 C	917,256	60,96
Wasserstoff	6,00	14 H	87,360	5,80
Sauerstoff	33,09	5 O	500,000	33,24

Die aufserordentlich giftige Wirkung ist den Materien dieser Zusammensetzung nicht gewöhnlich. Wir sahen in der That, dafs die giftigen Substanzen des organischen Reichs (die Blausäure ausgenommen) alle eine quaternäre Zusammensetzung und basische Eigenschaften besitzen; hier sieht man, dafs das Pikrotoxin, welches nach einer auf die physiologischen Eigenschaften der Körper gegründeten Klassifikation

seinen Platz neben dem Strychnin, dem Brucin etc. erhielte, nach seiner Zusammensetzung in eine entferntere Klasse gehört. Diese Beobachtung beweist, dafs die Ursache, welche die wirksamen Stoffe des organischen Reichs hinsichtlich ihrer Wirkung auf die thierische Oekonomie mit einander in Verbindung setzt, unabhängig von der Natur, Anzahl und dem Verhältnisse ihrer Elemente ist. Es ist dies ein Geheimnifs, dessen Enthüllung uns noch nicht gestattet ist, welches aber sehr wahrscheinlich von der physischen Anordnung der Moleküle abhängig ist.

Da wir nunmehr das Studium des Pikrotoxins beendigt haben, wollen wir mit der Analyse des Kernes der Kockelskörner fortfahren.

Die fette saure in Aether lösliche Materie, welche sich in so grofser Menge in den Kockelskörnern findet, ist von Hrn. Boullay beschrieben und auch von Hrn. Casaseca untersucht worden. Unsere Erfahrungen bestätigen die in der Arbeit des letzteren Chemikers verzeichneten Beobachtungen; wir haben uns übrigens nicht lange damit aufgehalten, denn diese Materie gewährt nur hinsichtlich ihrer Verhältnisse zu den andern fetten Körpern Interesse, mit welcher zahlreichen Reihe Substanzen gegenwärtig mehrere unserer Kollegen beschäftigt sind.

Das schon angeführte Gummi zeigt nichts Bemerkenswerthes; es nähert sich den schon bekannten gummigen Materien, welche sich von einander nur durch einige Nüançen in den Eigenschaften unterscheiden.

Wir gehen zu der 2ten Reihe der Operationen, die Behandlung mit Alkohol über. Die Tinkturen gaben nach dem Abdampfen ein nach Osmazom riechendes, bitteres, fett anzufühlendes Extrakt. Es verdankte diese Eigenschaften den Spuren von Pikrotoxin und fetter Materie, welche der Einwirkung des Aethers entgangen waren und durch Behandlung

des Extrakts mit Aether hinweggenommen wurden. Durch Wiederauflösen des Extrakts in Alkohol erhielten wir eine aus Harz und einer in Aether wenig löslichen Substanz bestehende Materie.

Kaltes Wasser zog aus dem Rückstande der Kerne ein dem oben angeführten ähnliches Gummi, salpetersaures Kali und saures äpfelsaures Kali aus. Der Auszug mit siedendem Wasser enthielt Amylum und eine dem Mucus analoge Materie. Als letzter Rückstand blieb Holzfaser, welche uns durch Einäscherung die oben in der Uebersicht genannten Salze gab.

Analyse der Schale.

Dieser Theil der Steinfrucht des Menispermum Cocculus besteht aus der Kernschale des Samens, auf deren Oberfläche die Oberhaut zusammengeschrumpft sitzt; beide hängen so fest zusammen, daſs man sie unmöglich mechanisch von einander trennen kann. Wir zogen das gröbliche Pulver mehrmals mit Alkohol im papinischen Topfe aus. Die siedend heiſs filtrirte braune Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine weiſse Materie ab, welche wir für Wachs erkannten. Nachdem diese Materie abgeschieden worden, destillirten wir die Flüssigkeit und erhielten als Rückstand eine geringe Menge Extrakt. Die mit Alkohol ausgezogene Schale gab an Wasser nur noch eine kleine Quantität einer extraktartigen Materie ab, in welcher eine gummige Materie, Amylum, salpetersaures Kali, etwas fette Materie und harzige Materie enthalten waren.

Untersuchung des alkoholischen Extrakts.

Dieses Extrakt war fettig anzufühlen und besaſs einen milden und bitteren Geschmack; kaltes Wasser zog eine braune merklich saure Materie aus. Auf die Behandlung mit kaltem Wasser lieſsen wir die mit heiſsem, schwach ange-

säuertem Wasser folgen und erhielten durch diese neue Behandlungsweise eine bräunliche Flüssigkeit, welche von Alkalien reichlich getrübt wurde; den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag legten wir unter der Bezeichnung: brauner alkalischer Niederschlag, zur Seite; er wird Gegenstand einer gründlichen Untersuchung seyn.

Das mit reinem und angesäuertem Wasser ausgezogene Extrakt hatte sich auf ein sehr kleines Volum vermindert; es ward nun mit Aether behandelt und der so erhaltene Auszug mit einigen Grammen Wasser vermischt der Destillation unterworfen; der Rückstand bestand aus einer Flüssigkeit, auf welcher etwas fette Materie schwamm. Die wässrige Flüssigkeit roch und schmeckte sehr stark nach Myrrhe und war etwas milchig. Im Wasserbade abgedampft hinterliefs sie eine braune saure harzig aussehende und stellenweise von ein wenig Chlorophyll gefärbte Materie. Wir fanden diese saure Materie reichlicher in dem übrigen Theile des alkoholischen Extrakts, welcher, von neuem mit siedendem Alkohol behandelt, sich gänzlich wieder auflöste. Nach dem Erkalten hatte sich etwas Wachs abgesetzt; nachdem dieses abgeschieden, ward von neuem abgedampft, mit Aether behandelt, um alle fette Materie, Wachs und Chlorophyll auszuziehen und der Rückstand gänzlich aus der so eben angegebenen harzig aussehenden sauren Materie bestehend gefunden; wir wollen sie unter dem Namen

Braune Säure

weiter untersuchen. Diese Säure ist fest, unlöslich in Aether und in Wasser, selbst in siedendem; sie löst sich sehr leicht in alkalischen Flüssigkeiten, welche sich damit sehr stark färben und wird durch Zusatz einer Mineralsäure wieder daraus gefällt. Sie krystallisirt nicht, sondern erscheint als eine formlose, in siedendem Wasser weich werdende Masse.

Da dieser Körper sich stets in den Kockelskörnern findet, nicht das Resultat irgend einer Zersetzung ist, sich ferner im Verhältnifs zu den übrigen Produkten in ziemlich grofser Menge findet, sich leicht und immer mit denselben Eigenschaften erhalten läfst, hielten wir eine Elementaranalyse desselben für nothwendig.

Das Mittel aus 3 Analysen ist:

Kohlenstoff	64,14
Wasserstoff	6,09
Sauerstoff	29,77

Diese Zusammensetzung unterscheidet sich von der des Pikrotoxins durch sehr einfache Zahlen; man erhält daraus in Atomen:

11 C	=	840,818	=	63,60
13 H	=	81,120	=	6,13
4 O	=	400,000	=	30,27

Man ersieht aus diesen Zahlen, dafs diese braune Säure, welche in ihren Eigenschaften so sehr von dem Pikrotoxin abweicht, nur durch ein Atom weniger jeden Elementes in seiner Zusammensetzung von demselben verschieden ist; dieser sonderbare Umstand bewog uns, sie *Hypopikrotoxinsäure* zu nennen.

Untersuchung des braunen alkalischen Niederschlags.

Wir erhielten, wie oben angegeben, diesen Niederschlag durch Ammoniak aus dem mit ungesäuertem Wasser bereiteten Auszuge des alkoholischen Extrakts. Er verdankt seine Farbe einer schwarzen Materie, welche nebst etwas phosphorsaurem Kalk zurückbleibt, wenn man den Niederschlag in verdünnter Essigsäure auflöst.

Durch eine zweite Präcipitation mit Ammoniak erhielten wir die alkalische Materie in Gestalt einer harzigen graugelben Masse, welche, wenn man sie in der Flüssigkeit stehen

liefs, bald pulverförmig ward; wir trockneten sie, lösten sie wieder in Alkohol auf und überliefsen die Lösung dem freiwilligen Verdampfen. Wir erhielten dadurch 3 wohl von einander verschiedene Substanzen: die erste gelb gefärbte harzig aussehende war alkalisch, eine zweite krystallisirte in schönen prismatischen Nadeln, und endlich eine dritte stellte einen Schleim von falber Farbe dar. In der letzteren Substanz waren die Krystalle der zweiten zerstreut und das Ganze war von der gelben am reichlichsten vorhandenen Materie umhüllt.

Da uns diese Produkte neu zu seyn schienen, so suchten wir sie sorgfältig von einander zu trennen; mit einer kleinen Pincette gelang es uns, den gröfsten Theil der Krystalle herauszunehmen. Durch gelindes Bespülen der Masse mit kaltem Alkohol lösten wir die gelbe Materie auf und durch gleiche Behandlung mit kaltem Aether erhielten wir aus der schleimigen Masse die noch darin enthaltenen Krystalle, welche durch Verdampfen des Aethers wieder erhalten und den ersteren zugefügt werden konnten. Es blieb nur noch die schleimige Masse zurück, welche in absolutem Alkohol aufgelöst und an einen 45° warmen Ort hingestellt vollkommen krystallisirte. Man sieht jetzt, dafs man zur Trennung dieser drei Substanzen nur zuerst kalten Alkohol anzuwenden braucht, um das gelbe alkalische Harz auszuziehen, hierauf Aether, um die krystallinische, ebenfalls alkalische Materie zu erhalten, und zuletzt absoluten Alkohol, um die zurückbleibende schleimige Materie in Form von Krystallen zu erhalten.

. Die erste dieser Substanzen, die gelbe alkalische Materie, konnten wir weder entfärben noch krystallisirt erhalten. Sie scheint uns zu der krystallisirbaren alkalischen Materie in demselben Verhältnisse zu stehen, wie in der Brechnufs, der China, dem Opium die alkalischen Materien, welche man

in den Mutterlaugen des Strychnins, Chinins und Morphins findet, zu letzteren stehen. Diese harzige Materien lösen sich in Säuren auf, werden durch Alkalien gefällt, können weder im alkalischen noch im neutralen Zustande krystallisirt erhalten werden, sind von den eigenthümlichen Alkaloiden des Vegetabils verschieden, aber vielleicht nur Zersetzungsprodukte derselben.

Die beiden andern Substanzen können rein krystallisirt erhalten werden und besitzen nicht entschiedene Eigenschaften. Wir wollen die alkalische Materie *Menispermin* und die zweite Materie *Paramenispermin* nennen, weil wir sie mit der ersteren gleich zusammengesetzt gefunden haben.

Von dem Menispermin.

Diese Substanz ist weifs, halb durchsichtig und gleicht im äufseren Ansehen dem Cyanquecksilber; sie krystallisirt in 4seitigen mit 4 Flächen zugeschärften Prismen. Sie besitzt keinen Geschmack und scheint keine bemerkenswerthe Wirkung auf den thierischen Organismus zu haben; einer von uns nahm 6 Gran davon, ohne eine Wirkung davon zu spüren. Sie schmilzt bei 120°; in einer Glasröhre weiter erhitzt zersetzt sie sich unter Hinterlassung einer reichlichen Menge Kohle; in einem weiter offenen Gefäfse erhitzt hinterläfst sie nur wenig Kohle. Da wir hierbei die Produkte nicht auffangen konnten, so können wir nicht sagen, ob hier eine Zersetzung oder eine blofse Verflüchtigung stattfindet; wir glauben jedoch das erstere, denn wir erhielten in einem darüber gehaltenen Gefäfse nichts Verdichtetes.

Das Menispermin ist in Wasser unlöslich; Alkohol und Aether lösen es schon in der Kälte, besser aber in der Wärme und lassen es beim Verdampfen herauskrystallisiren.

In mehr oder minder verdünnten Säuren löst es sich auf und sättigt dieselben; aus der Lösung wird es durch Alkalien

unverändert wieder niedergeschlagen. Koncentrirte Schwefelsäure scheint kalt nicht darauf zu wirken und färbt es nicht roth; in der Wärme löst sie dasselbe, ohne sich merklich zu färben, auf, und läſst es auf Zusatz von Wasser und Ammoniak wieder fallen.

Koncentrirte Salpetersäure scheint das Menispermin in der Kälte gleichfalls nur wenig anzugreifen; allein in der Wärme verwandelt sie dasselbe in eine gelbe harzige Materie und in Kleesäure.

Mit Säuren bildet das Menispermin vollkommene Salze; wir haben das schwefelsaure Salz in prismatischen Nadeln krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei 165° Cels. und gleicht in diesem Zustande dem Wachs; weiter erhitzt röthet es sich etwas und zersetzt sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welche Eigenschaft alle schwefelsauren Alkaloide mit einander gemein haben.

100 Theile krystallisirten schwefelsauren Menispermins enthalten 85 wasserfreien Salzes
15 Wasser

85 des wasserfreien Salzes gaben durch ein Barytsalz zerlegt 20 schwefelsauren Baryts = 6,875 Schwefelsäure.

Das Salz besteht demnach aus:

78,125	Menispermin
6,875	Schwefelsäure
15,000	Wasser

Das Mischungsgewicht des Menispermins ist nach diesen Zahlen = 5695 u. die Zusammens. des Salzes in Atomen =

10 Aq	=	1124,80	=	15,36
$\overset{+}{Me}$	=	5695,00	=	77,79
$\ddot{\dot{S}}$	=	501,16	=	6,84

Man sieht aus dieser Analyse deutlich, daſs das analysirte Salz basisch war, was auch durch dessen Reaktion auf Lakmuspapier schon vorher angezeigt war. Vergleichen wir das

aus der Elementaranalyse erhaltene Aequivalent des Menispermins mit dem aus dem schwefelsauren Salze erhaltenen, so finden wir dasselbe 4mal gröfser, woraus sich ergibt, dafs das Salz 4fach basisch ist. Die obige Formel wird daher $\overset{+}{M}^{4}\,\dddot{S} + Aq^{10}$.

Aus der weiter unten folgenden Elementaranalyse ergibt sich, dafs das Menispermin dem für alle Alkaloide geltenden Gesetze folgt, dafs es nämlich Stickstoff in dem zur Bildung von Ammoniak nöthigen Verhältnisse enthält.

Von dem Paramenispermin.

Das Paramenispermin ist bei gewöhnlicher Temperatur der Luft fest; es krystallisirt in 4seitigen Prismen mit rhombischer Basis und die Krystalle setzen sich gewöhnlich, an dem Rande des Gefäfses hinaufsteigend, in strahligen sternförmigen Massen zusammen. Es zersetzt sich vermögé seiner Flüchtigkeit nur schwierig in der Hitze. In einer Röhre kann man es leicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Macht man diesen Versuch auf einem Uhrglase über der Weingeistlampe, so zeigt sich eine sehr nette Erscheinung: kaum ist es vollkommen geschmolzen, was bei 250° C. geschieht, so sieht man es in weifsen Dämpfen aufsteigen, welche, wenn man die Lampe hinwegnimmt, als Schnee wieder heruntersinken; man sieht selbst geschmolzene Kügelchen der Materie sich mit einer glänzenden krystallinischen Kruste überziehen, wie sich ein an dem Löthrohre erhitztes Körnchen Antimon mit einem Ueberzuge von Antimonoxyd bedeckt.

Das Paramenispermin wird nicht merklich vom Wasser aufgelöst; Aether löst nur Spuren davon; sein eigentliches Lösungsmittel ist absoluter Alkohol, welcher es sowohl in der Kälte, als in der Wärme aufnimmt. Die Mineralsäuren wirken bei 14° nur sehr wenig darauf; in der Hitze zersetzen sie es in mehrere Produkte. Verdünnte Säuren lösen es,

allein ohne sich damit zu sättigen und wirkliche Salze damit zu bilden. Wir betrachten es deshalb nicht als eine alkalische Basis.

Zusammensetzung des Menispermins und des Paramenispermins.

Die Zusammensetzung dieser beiden Substanzen ward für uns ein sehr interessanter Punkt. Ein neues Alkali und eine flüchtige Substanz, beide krystallisirbar, mufsten nothwendig unsere ganze Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Wir haben nur zu bedauern, dafs sich diese Substanzen in so geringer Menge in den Kockelskörnern finden, da wir ihre Eigenschaften gern weiter ausgemittelt hätten; jedoch glauben wir sie hinlänglich genau karakterisirt zu haben, dafs man sie mit keiner andern Substanz verwechseln kann.

Wir bedienten uns zur Elementaranalyse dieser beiden Substanzen der Methode des Hrn. Gay-Lussac, welche von Vortheil ist, wenn man nur geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz besitzt, und machten 4 Analysen von jeder Substanz, je 2 zur Bestimmung des Stickstoffs und 2 zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Folgendes ist das Mittel aus diesen 4 unter sich gut übereinstimmenden Analysen:

Kohlenstoff	71,80
Stickstoff	9,57
Wasserstoff	8,01
Sauerstoff	10,53

Dies gibt die Formel $C_9\ N_1\ H_{12}\ O$, oder wenn man, um die Analogie zwischen dieser Substanz und den andern Alkaloiden zu erhalten, 2 At. Stickstoff annimmt, $(C_9\ N_2\ H_{12}\ O) \times 2$. Auf 100 Theile berechnet erhält man:

C_{18}	=	1375,884	=	72,31
N_2	=	177,038	=	9,31
H_{12}	=	149,760	=	7,87
O_2	=	200,000	=	10,52

Wir haben demnach hier 2 Substanzen von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen physischen und chemischen Eigenschaften. Die eine ist alkalisch, sättigt die Säuren und krystallisirt mit denselben, während die andere nicht alkalisch ist, nicht die Säuren sättigt und flüchtig ist. Die Isomerie dieser beiden, in ihren Eigenschaften so verschiedenen Substanzen scheint uns einen lange Zeit bestrittenen Punkt aufzuklären. Die Alkalität organischer Substanzen hängt nicht von deren Zusammensetzung, von der Gegenwart 2er Atome Stickstoff ab, denn hier sehen wir 2 genau gleich zusammengesetzte Substanzen, wovon blos die eine die Rolle einer salzfähigen Base spielt; übrigens hat schon früher einer von uns diese Meinung aufgestellt und entwikkelt (Annales de Chimie et de Physique T. 52 p. 385).

Die Bereitung des Menispermins, Paramenispermins und der Hypopikrotoxinsäure wird wahrscheinlich von mehreren Chemikern versucht werden; wir wollen daher hier mit wenig Worten eine kürzere Methode zu deren Darstellung angeben, was wir jetzt können, nachdem wir die in den Kokkelskörnern enthaltenen Substanzen kennen gelernt haben. Man zieht die zerstofsenen ungeschälten Kockelskörner mit kochendem Alkohol von 36° aus, filtrirt und destillirt den Alkohol ab, behandelt das zurückgebliebene Extrakt mit heifsem Wasser, um das Pikrotoxin auszuziehen, welches aus der angesäuerten abgedampften Flüssigkeit beim Erkalten herauskrystallisirt. Aus Alkohol erhält man das Pikrotoxin niemals in dicken prismatischen Nadeln krystallisirt.

Die von dem Pikrotoxin befreite Masse behandelt man mit gesäuertem Wasser, um das Menispermin und Paramenispermin auszuziehen, welche man alsdann nach der oben angegebenen Methode trennt.

Zur Darstellung der Hypopikrotoxinsäure behandelt man die rückständige mit siedendem Wasser gewaschene Masse

mit Aether, so lange dieser etwas aufnimmt; was zurückbleibt ist die braune Säure, welche man zur Reinigung in Alkohol oder in alkalischem Wasser auflöst und im letzteren Falle durch eine Säure fällt.

Fassen wir den 2ten Theil unserer Arbeit zusammen, so finden wir, dafs die Schale der Kockelskörner aus den folgenden Materien besteht:

Wachs
Fette Materie
Chlorophyll
Harzige Materie
Gummi
Amylum
Hypopikrotoxinsäure (Hypococculinsäure)
Gelbe alkalische Materie
Menispermin (Cocculin)
Paramenispermin (Paracocculin)

Unorganische Substanzen:

Salpetersaures Kali
Schwefelsaures —
Kohlensaures —
Chlorkalium
Kohlensaurer Kalk
Mangan
Eisen
Kupfer.

Bemerkungen der Redaktion zu der Abhandlung der Herren Pelletier und Couerbe.

Die Versuche der Herren Pelletier und Couerbe über die Kockelskörner genügen kaum den mäfsigsten Anforderungen, die man an eine wissenschaftliche Arbeit zu machen berechtigt ist. Man wird in der That ganz irre über den

Zweck einer chemischen Untersuchung. Die beiden Autoren, welche in Frankreich zu den ausgezeichnetsten Pharmaceuten gezählt werden, haben die Absicht, uns mit den Bestandtheilen eines organischen Produkts, sodann mit der Natur und Zusammensetzung desselben bekannt zu machen. Beschäftigen wir uns nun damit, zu untersuchen, wie weit sie sich letzterem Ziele genähert haben.

Um irgend eine neue Thatsache in der Chemie als eine Wahrheit festzustellen, ist es unumgänglich nothwendig, sie mit solchen Beweisen zu unterstützen, denen sich logisch nichts entgegensetzen läfst. Im entgegengesetzten Falle hat die Wissenschaft keinen Nutzen davon; so lange ihre Richtigkeit in Zweifel gestellt bleibt, ist es gerade so gut, als wenn sie nie bekannt geworden wären. Die Hrn. Pelletier und Couerbe haben das Detail ihrer Analysen des Pikrotoxins, der Hypopikrotoxinsäure, des Menispermins und des Paramenispermins gänzlich übergangen; man weifs kaum, ob mehr Arroganz oder mehr Eitelkeit diesem Verfahren zum Grunde liegt. Es ist Arroganz, wenn diese Herren die unbedingte Anerkennung ihrer unbewiesenen Formeln verlangen; es ist Eitelkeit, wenn sie sich durch die Unterdrückung des Details vor der Nachweisung eines Fehlers oder Irrthums zu schützen suchen. Folgendes Beispiel wird zeigen, dafs dieses Urtheil weder unverdient noch zu hart ist.

Die Herren Pelletier und Couerbe haben in dem Pikrotoxin gefunden:

Kohlenstoff	60,91
Wasserstoff	6,00
Sauerstoff	33,09

Gesetzt nun, es komme ein anderer Chemiker A, welcher ebenfalls ohne beweisende Versuche uns sagt, das Pikrotoxin besitze eine andere Zusammensetzung; es komme ein dritter, B, auf dieselbe Art mit einer neuen Analyse, die

auch nicht übereinstimmt: was würde man in dieser Lage zu thun haben? Keiner dieser Chemiker hat die kleinste Bürgschaft für seine Analyse geleistet; wir haben keinen Grund, die eine für richtiger als die andere zu halten; wir werden alle drei in Frage stellen; unser Urtheil ist so unbestimmt wie vorher, wo diese Analysen noch nicht existirten.

Nun hat aber Herr Dr. Oppermann vor 3 Jahren (Magazin der Pharmacie T. 35 p. 233) eine Analyse des Pikrotoxins geliefert und zwar haben ihm gegeben:

0,400 Grm. der Subst. 0,880 Kohlensäure u. 0,220 Wasser

0,1 Grm. lieferte ihm ferner 112,31CC Kohlensäure bei 0° u. 28″B und 0,056 Wasser.

Diese beiden Analysen gaben in 100 Theilen:

I.	II.	
61,434	61,53065	Kohlenstoff
6,110	6,22160	Wasserstoff
32,456	32,24775	Sauerstoff

Daraus läſst sich nun mit genügender Wahrscheinlichkeit die folgende Formel für die theoretische Zusammensetzung entwickeln:

				in 100:
5	At. Kohlenstoff	=	382,185	61,67
6	„ Wasserstoff	=	37,438	6,04
2	„ Sauerstoff	=	200,000	32,29
			619,623	

Man wird mit uns folgende Schlüsse machen. Herr Dr. Oppermann hat seine Analysen nach zwei gänzlich verschiedenen Methoden angestellt; in der einen hat er den Kohlenstoff dem Gewichte, in der andern dem Volumen nach ausgemittelt; die Resultate sind völlig übereinstimmend ausgefallen: erster Grund. Sodann hat Hr. Dr. Oppermann in derselben Abhandlung eine vollkommen richtige Analyse des Mannits geliefert, während von allen Analysen des Herrn

Pelletier, welche wiederholt wurden, bewiesen worden ist, dafs sie falsch sind; dies ist ein zweiter Grund, die erstere für richtiger zu halten. Wir müssen natürlich annehmen, dafs die analysirte Substanz in beiden Fällen gleich rein war, indem sich das Gegentheil nicht beweisen läfst.

Man wird mir entgegnen: die Herren Pelletier und Couerbe haben das Atomgewicht ihres Pikrotoxins durch die Analyse seiner Bleiverbindung ausgemittelt und dieses stimmt mit dem Atomgewichte überein, zu welchem sie durch die Elementaranalyse gelangt sind. Man wird mir aber erlauben zu behaupten, dafs die Analysen dieser Bleiverbindungen von einem deutschen Apothekerlehrlinge verworfen werden würden. Sie haben erhalten:

	I.	II.
Bleioxyd	48	45
Pikrotoxin	52	55

Sind diese Analysen mit einem und demselben Salze angestellt, so sind sie erbärmlich; sind es zwei verschiedene Salze, so mufs man fragen, welcher Grund vorliege, die erste für richtiger als die zweite zu halten. Nach der einen ist das Atomgewicht 1510,1, nach der andern 1702,2. Wie kann man beide Atomgewichte mit einander vereinigen; sind diese Salze neutral, basisch oder sauer? Man sieht, dafs man durch die Analyse dieser Salze um keinen Schritt weiter gekommen ist. Nichts war aber leichter, als darüber Gewifsheit zu erhalten.

Die Zusammensetzung des Pikrotoxins und Brucins als bekannt vorausgesetzt, konnte durch die Analyse der Verbindung beider, welche nach der Beschreibung der Herren Pelletier u. Couerbe leicht rein und krystallisirt erhalten werden kann, über die Richtigkeit des obigen Atomgewichtes mit Sicherheit entschieden werden. Die Verbrennung dieser Verbindung würde eine gewisse Menge Kohlenstoff, Stick-

stoff etc. gegeben haben, welche wenigstens annähernd genau, mit dem Kohlenstoff-, Stickstoff- etc. Gehalte, einer Verbindung von 1 oder 2 Atom Pikrotoxin mit 2 oder 1 At. Brucin hätte übereinstimmen müssen. Dies ist aber nicht geschehen.

Ueber die saure Natur des Pikrotoxins läfst sich nicht streiten; Zucker und Stärke verbinden sich mit Basen, ohne dafs es jemanden einfallen wird, diese Körper Säuren zu nennen; mit dem Pikrotoxin ist es nicht anders. Wir wollen uns aber lediglich an Zahlen und Thatsachen halten.

Die Hrn. Pelletier und Couerbe haben ferner eine neue Säure untersucht; sie haben darin als Mittel dreier Analysen gefunden:

Kohlenstoff	64,14
Wasserstoff	6,09
Sauerstoff	29,77

Daraus folgen für die theoretische Zusammensetzung:

			100
C_{11}	=	840,818	63,60
H_{13}	=	81,120	6,13
O_4	=	400,000	30,27

Diese Formel pafst, um mich eines trivialen Ausdrucks zu bedienen, auf die Analyse wie die Faust auf ein Auge. Die Analyse hat ½ p. C. Kohlenstoff mehr, und weniger Wasserstoff als die Formel gegeben, während gerade das Umgekehrte in der Praxis sich zeigt. Anstatt ferner das Atomgewicht der Säure zu bestimmen und daraus die einzige Formel zu entwickeln, welche die Zusammensetzung zuläfst, nehmen sie eine andere an, welche ihre eigene Unrichtigkeit an der Stirne trägt; auf die angegebene procentische Zusammensetzung kann man 10 Formeln berechnen, die sich derselben noch mehr nähern, ohne dafs sie dadurch gröfseres Vertrauen verdienten. Nur das Mischungsgewicht kann über

die theoretische Zusammensetzung und mithin über die Formel entscheiden, denn es ist die Summe der Atomgewichte der einzelnen Elemente, welche in der Verbindung enthalten sind. Ueber den Grund, warum sie dieser Säure den Namen Unterpikrotoxinsäure geben, wird man nur lächeln können.

Die Analyse des Menispermins und Paramenispermins übersteigt vollends allen Glauben. Sie haben gefunden in 4 Analysen Folgendes:

	Menispermin, Mittel von 4 Analysen:		Paramenispermin, Mittel von 4 Analysen:
Kohlenstoff	71,80	—	71,80
Stickstoff	9,57	—	9,57
Wasserstoff	8,01	—	8,01
Sauerstoff	10,53	—	10,53

Wenn man die Zahlen in beiden Analysen betrachtet, so wird man mich des Irrthums beschuldigen; Pelletier u. Couerbe geben sie aber als das Mittel der procentischen Zusammensetzung beider Substanzen; man wird doch nicht voraussetzen wollen, dafs sie aus den Zahlen, welche die Analyse des Menispermins und Paramenispermins lieferte, nachdem sie beide zusammenaddirt, das Mittel gezogen haben: denn wenn man mir dies zugibt, so mache ich mich nicht allein anheischig, die Isomerie des Strychnins und Chinins, sondern auch die Identität des Herrn Pelletier mit dem verstorbenen Girtanner zu beweisen, alles durch die blofse Berechnung und ohne Elementaranalyse.

Die Hrn. Pelletier u. Couerbe berechnen die theoretische Zusammensetzung aus der procentischen, nachdem sie vorher das Atomgewicht des Menispermins bestimmt hatten. Das Mischungsgewicht der aus der Luft gegriffenen Formel ist — — — 1902,682
das gefundene Mischungsgewicht 5695,00; beide müssen bekanntlich gleich seyn, da sie es aber nicht sind, so schlie-

ſsen diese Herren daraus, daſs das schwefelsaure Menispermin, das sie untersuchten, 4mal so viel Basis als das neutrale enthält, welches letztere unbekannt ist; in diesem Falle würde aber das Atomgewicht des Menispermins 1423,5 und nicht 1902,682 betragen.

Daſs sie das Paramenispermin isomerisch mit dem Menispermin annehmen, ohne im Stande gewesen zu seyn, das Atomgewicht des ersteren zu bestimmen, kann nicht auffallend seyn: dies wuſsten sie nicht besser.

Der Stickstoffgehalt beider Substanzen ist nach der Methode des Hrn. Gay-Lussac bestimmt, von welcher bewiesen ist, daſs sie bei Substanzen, die wenig Stickstoff enthalten, durchaus ungenaue Resultate gibt.

Ich komme nun zu einem interessanten Schlusse dieser beiden Analytiker. Man hat die Erfahrung gemacht, daſs keine organische Base existirt, die nicht eine gewisse Menge Stickstoff enthält; man hat ferner gefunden, daſs dieser Stickstoff in einem Atomgewichte derselben gerade 2 Atome beträgt; man hat daraus geschlossen, daſs dieser unveränderliche Stickstoffgehalt in einer gewissen Beziehung steht zu der Fähigkeit dieser Klasse von Körpern, die Säuren zu neutralisiren. Der Gültigkeit dieses Schlusses hat bis jetzt keine Thatsache entgegengestanden; es ist vollkommen gewiſs, daſs die erste wohlkarakterisirte *stickstoffreie* organische Basis, welche entdeckt wird, ihn umwirft, allein Pelletier und Couerbe beweisen auf eine andere Art, daſs er falsch ist, denn »die Isomerie dieser beiden Materien (des Menispermins und Paramenispermis) scheint uns einen lange bestrittenen Punkt aufzuklären. Die Alkalinität organischer Substanzen hängt nicht von ihrer Zusammensetzung, hängt nicht von der Gegenwart des Stickstoffs im Verhältnisse von 2 Atomen ab, denn wir haben hier zwei Körper, von denen der eine ein Alkali und der andere keines ist und die beide die

nämliche Zusammensetzung haben. Dieser Schlufs ist isomerisch mit dem folgenden: Herr Sertürner hat die organischen Basen entdeckt, deswegen ist dem Hrn. Pelletier der Preis von 10,000 Franken von der Akademie zuerkannt worden.

Schliefslich will ich noch bemerken, dafs ich es für sehr beklagenswerth halte, dafs Hr. Couerbe, ein junger Mann von Fähigkeiten und grofsem Eifer, in eine für ihn so nachtheilige Schule gekommen ist. *J. L.*

Ueber die Zusammensetzung der Gerbesäure

von

J. Pelouze.

Aus einem Briefe an J. L., vom 21. Mai 1834. *)

Die Zusammensetzung der Gerbesäure kann nach meinen Analysen auf zwei Formeln bezogen werden, von denen Sie die Eine, $C_{18}\ H_{16}\ O_{12}$, für wahrscheinlicher halten als die andere $C_{18}\ H_{18}\ O_{12}$. Ihre Bemerkungen haben mich zu einigen neuen Versuchen geführt, welche über diese Frage keinen Zweifel mehr lassen.

Die Formel für die Gerbesäure $C_{18}\ H_{18}\ O_{12}$, so wie ich sie gegeben habe, schien mir alle Thatsachen und Erscheinungen, welche aus der Wirkung des Sauerstoffs und der Wärme auf diese Substanz hervorgehen, ganz befriedigend zu erklären. In der That geben $C_{12}\ H_{12}\ O_8 + O_{10} = C_7\ H_6\ O_5 + C_5\ O_{10} + H_6\ O_3$ oder $2\ C_{18}\ H_{18}\ O_{12} +$

*) Dieser uns soeben zugekommene Aufsatz schliefst sich den Seite 145 bis 179 gegebenen Abhandlungen an, und wir beeilen uns, ihn den Lesern der Annalen noch in diesem Hefte mitzutheilen. D. Red.

O_{31}) $= 3\ C_7\ H_6\ O_6 + 15\ CO_2 + 9\ H_2\ O$. Sie erklärt die Verwandlug der Gerbesäure in Kohlensäure und Gallussäure, ohne dafs das Volumen des Sauerstoffgases, worin sie vor sich geht, geändert wird.

Was die Wirkung der Wärme betrifft, so habe ich mir davon folgende Vorstellung gemacht: $4\ C_{18}\ H_{18}\ O_{12} = 4(C_{12}\ H_6\ O_3 + H_2\ O) + 3\ C_6\ H_6\ O_3 + 6\ CO_2 + 11\ H_2\ O$. Ich habe hier die Pyrogallussäure mit in Rechnung gebracht, weil ihre Bildung und Entstehung nicht vermieden werden kann, wenn man bis auf 220° und darüber erhitzt; sie verwandelt sich in Metagallussäure, und zwar läfst sich diese Veränderung nach beiden Formeln auf eine gleich einfache Weise erklären. In jedem Falle ist das Endresultat das nämliche.

Ich fand es in meinen früheren Analysen sehr auffallend, dafs stets eine kleine Portion Kohlenstoff mehr erhalten worden ist als die Rechnung gibt; Ihre Bemerkungen hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes sind mir noch auffallender gewesen: wir haben beide genau die Quantität gefunden, welche die Theorie anzeigt, *) während man der Natur dieser Analysen nach einen kleinen Ueberschufs hätte erhalten müssen. Diefs hat mich nun veranlafst, die Ursache dieser Unterschiede aufzusuchen und sie ist mir nicht entgangen. Sie liegt darin, dafs die Gerbesäure, nach der von mir angegebenen Methode bereitet, mit grofser Hartnäckigkeit eine kleine Portion Aether zurückhält. Indem sich bei dem Eintrocknen der syrupartigen Flüssigkeit der Aether abscheidet, veranlafst er die Bildung einer unzähligen Menge von kleinen hohlen Bläschen, deren Umfang beständig zunimmt, bis sie

*) Etwa 3 Wochen vorher ehe ich Ihren Brief erhielt, unterhielt ich mich mit Herrn Dumas über den Gerbestoff; er machte die nämliche Bemerkung wie Sie, dafs nämlich die Formel $C_{18}\ H_6\ O_{12}$ aus meinen Analysen eben so gut abgeleitet werden könne als die andere und dafs er die letztere für wahrscheinlicher halte.

zuletzt zerplatzen. Man bemerkt hierbei eine Art Knistern, ähnlich einer Reihe von elektrischen Funken. Wenn man nicht die Vorsicht gebraucht, den trocknen Rückstand in das feinste Pulver zu verwandeln, so bleibt bei demselben selbst noch bei 180° eine kleine Quantität Aetherdampf in den kleinen Bläschen zurück, welche stark genug sind, um seiner Expansionskraft Widerstand zu leisten.

Dies ist nun die eigentliche Ursache der kleinen Differenzen, die wir bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes erhalten haben; einmal damit bekannt war es leicht, durch neue Analysen von Gerbesäure, die in das feinste Pulver verwandelt und scharf ausgetrocknet worden war, so wie mit anderer, die aufs neue in Wasser gelöst und wieder von allem Wasser durch starkes Trocknen befreit war, über die Richtigkeit der in Frage stehenden Formeln für ihre Zusammensetzung zu entscheiden.

I. 0,809 sehr fein gepulverte und getrocknete Gerbesäure lieferte 0,280 Wasser und 1,501 Kohlensäure.

II. 0,793 vorher in Wasser aufgel., dann getrockn Gerbesäure lieferte 0,269 Wasser und 1,473 Kohlensäure.

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	51,30	51,360
Wasserstoff	3,83	3,762
Sauerstoff	44,87	44,878
	100	100

Ich habe ferner die Sättigungskapacität aufs neue bestimmt und die nämlichen Zahlen erhalten, die ich für das neutrale gerbsaure Blei angegeben habe. Wenn man eine Auflösung von Gerbesäure mit einem Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyde vermischt, so erhält man ein basisches Salz, welches auf 1 Atom Oxyd eine Quantität Säure enthält, die durch die Zahl 1326,5 ausgedrückt wird. Die For-

mel C_{18} H_{16} O_{12} würde 1337,7 geben. Die Unterschiede in dem Atomgewichte nach der Formel C_{18} H_{18} O_{12} und C_{18} H_{16} O_{12} sind so klein, daſs sie sich nicht als Entscheidungsgründe betrachten lassen, jedenfalls kommen aber die von mir gefundenen Zahlen der Formel C_{18} H_{16} O_{12} näher als der andern. Die oben angegebenen neuen Analysen zeigen überdies, daſs die letztere die richtige ist; sie läſst sich in der That aus meinen früheren Versuchen mit derselben Wahrscheinlichkeit entwickeln als die andere; nach den Thatsachen die jetzt vorliegen, muſs sie vorgezogen werden.

Ich habe den Wasserstoff mit der allergröſsten Sorgfalt bestimmt und zweifle durchaus nicht, daſs die 3 oder 4 Tausendtel Wasserstoff und Kohlenstoff, welche ich mehr erhielt als die Formel C_{18} H_{16} O_{12} anzeigt, einer kleinen Quantität anhängendem Aether zugeschrieben werden muſs. Die Gerbesäure, welche ich Ihnen gesendet habe, war von derselben, die zu meinen Analysen gedient hatte.

Ueber die kleine Baldrianwurzel (Valeriana officinalis L.)

von

Dr. Johann Bartholomä Trommsdorff.

I.

Bereits vor 25 Jahren stellte ich eine chemische Untersuchung der *kleinen Baldrianwurzel* (Valeriana officinalis L.) an (s. Journ. der Pharmac. 18 Bd. 1 St. S. 3 ff.), indeſs entging mir damals die flüchtige Säure dieser Wurzel, die später zufälligerweise durch Pentz entdeckt wurde, der sie aber irrigerweise für Essigsäure hielt (s. Brandes Archiv des Apothekervereins 28 Bd. S. 337), von Grote aber als eine

eigenthümliche Säure erkannt (ebendas. 33 B. S. 160), hierauf aber von mir ausführlicher untersucht wurde (N. Journ. der Pharmacie 24 Bd. 1 St. S. 134 ff., 26 Bd. 1 St. S. 1 ff.).

Da im Verlaufe dieser Zeit die Phytochemie so manchen Fortschritt gemacht hat, so hielt ich es nicht für überflüssig, auch die Baldrianwurzel einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Da indessen die Natur des flüchtigen Baldrianöls und die Beschaffenheit der flüchtigen Baldriansäure aber bereits gehörig erörtert worden sind, so blieben diese hier unberücksichtigt, doch bemühete ich mich, den eigentlichen Sitz der Säure in der Wurzel aufzusuchen.

II.

Bestimmung der Feuchtigkeit. Hundert Theile der durchaus von Erde gereinigten Wurzeln verloren bei dem Austrocknen nach wiederholten Versuchen im Durchschnitte 75 Theile. Dieses stimmte auch mit meinen ältern Versuchen überein; 100 Pfund frische gereinigte Wurzeln hinterließsen einmal 28 Pfund trockne, andere 100 Pfund aber 25 Pfund trockene Wurzeln, die einen solchen Grad der Trockenheit erreicht hatten, daſs sie sich pulvern lieſsen. 100 Unzen frische Wurzeln gaben 25 Unzen trockene, und nahmen in feuchter Luft wieder 2 Unzen am Gewichte zu.

Es fragt sich: *wie ist die Valeriansäure in der Wurzel enthalten*, ist sie darin *frei* oder an eine *Base* gebunden?

Wenn man entweder frische oder getrocknete Wurzel mit Wasser der Destillation unterwirft, so erhält man meinen früheren Versuchen zufolge das ätherische Baldrianöl, welches eine ziemliche Menge Valeriansäure enthält. Das mit dem Oele übergegangene Wasser ist aber auch sauer und enthält Valeriansäure und Oel aufgelöst; neutralisirt man erstere durch Natron und dunstet die Flüssigkeit ab, so verflüchtigt sich das in Wasser gelöste Oel, theils aber er-

*) Auch diese Annalen Bd. VI S. 178. D. Red.

leidet es auch eine Zersetzung und scheidet sich als eine harzähnliche Masse ab, während die Valeriansäure an das Natron gebunden bleibt. Es ist also höchst wahrscheinlich, dafs die Valeriansäure in der Wurzel an das ätherische Oel gebunden ist. Indessen ist auch ein Theil der Valeriansäure an eine Base gebunden als ein valeriansaures Salz in der Wurzel enthalten. Dieses zeigen folgende Versuche.

Man destillire über eine beliebige Menge Baldrian mehrmals destillirtes Wasser ab, bis dasselbe übergeht ohne im geringsten sauer zu reagiren. Nach dem Erkalten setze man zu dem im Destillirkessel gebliebenen Rückstande etwas Phosphorsäure, und destillire wieder einen Theil der wässrigen Flüssigkeit ab. Das Destillat wird wieder sauer reagiren. Indefs ist die Säure zu sehr mit Wasser verdünnt, als dafs man sie auch durch den Geschmack wahrnehmen könnte.

Man nehme ferner ein halbes Pfund wässriges Baldrianextrakt, löse es in so viel Wasser auf, dafs die Lösung nur eine dünne Saftkonsistenz besitzt, und destillire einige Unzen Flüssigkeit über. Sie werden vielleicht noch unbedeutend sauer reagiren. Giefst man aber wieder etwas Wasser hinzu und destillirt von neuem etwas über, so erhält man ein Destillat, welches durchaus nicht auf Lakmuspapier reagirt. Man setze nun etwas reine Phosphorsäure und noch etwas Wasser hinzu und destillire bei gelindem Feuer, bis der Rückstand dicklich wird. Das Destillat wird ungefärbt seyn, das Lakmuspapier stark röthen und säuerlich schmecken. Neutralisirt man das Destillat mit kohlensaurem Natron und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, so erhält man ein weifses Salz, das den eigenthümlichen süfsen Geschmack und die andern Eigenschaften des valeriansauren Natrons besitzt. Destillirt man das Salz aus einer kleinen Tubulatretorte mit einer koncentrirten Lösung von Phosphorsäure, so geht *ölige Valeriansäure* mit allen ihren Eigenschaften über.

Der wässrige Aufguſs des Baldrians schmeckt bekanntlich süſslich. Nicht von der Gegenwart eines Zuckerstoffs, wenigstens keines gährungsfähigen, rührt dieser süſsliche Geschmack her, denn es gelang mir nicht, den Aufguſs durch Hefen in Gährung zu setzen; auch die frischer zerstampften und mit Hefen und Wasser versetzten Baldrianwurzeln lieſsen sich nicht in Gährung bringen. Es ist daher wahrscheinlicher, daſs der süſse Geschmack des Aufgusses von dem Vorhandenseyn eines baldriansauren Salzes in der Wurzel herrührt, obschon dessen Isolirung vielleicht nicht zu bewerkstelligen ist, weil alle bis jetzt von mir untersuchten valeriansauren Salze so leichtlöslich sind, und daher schwerlich durch Krystallisation oder Niederschlagung von den extraktiven Theilen der Wurzel getrennt werden können. Ich vermuthete indessen, daſs vielleicht der Aether ein Mittel abgeben dürfte, ein valeriansaures Salz auszuscheiden. Zu dem Ende wurde ein Theil der frischen Wurzel mit einigen Pfunden Aether in einer verstopften Flasche mehrere Wochen lang macerirt, und dann abgegossen. Er hatte eine gelbbräunliche Farbe angenommen und schmeckte bitterlich baldrianartig, aber gar nicht süſslich. Nachdem ein Theil des Aethers durch Destillation abgeschieden, wurde die rückständige Tinktur der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine schwarzbraune schmierige Masse zurück, welche wiederholt mit heiſsem Wasser ausgezogen wurde. Das Wasser hatte sich gelb gefärbt, und hinterlieſs bei dem Verdunsten eine höchst geringe Menge eines *gelben bitterlich schmeckenden Färbestoffs* (Extraktivstoff), der mit Phosphorsäure destillirt keine Spur eines sauren Destillats gab, also kein valeriansaures Salz enthielt.

Die ausgewaschene schwarzbraune Masse schmeckte bitterlich und etwas kratzend, und verhielt sich wie das später anzuführende *Balsamharz*.

Demnach hatte der Aether kein valeriansaures Salz aus der Wurzel ausgezogen.

Die mit Aether ausgezogene Wurzel wurde nun mit Wasser kalt macerirt und die Flüssigkeit ausgeprefst. Sie besafs eine gelbbraune Farbe, und schmeckte baldrianartig und süfslich. Nachdem solche filtrirt, wurde sie gelinde verdunstet, allein es konnte daraus durchaus nichts Krystallinisches abgeschieden werden. Durch fortgesetzte Verdunstung erhielt ich ein sehr schönes Baldrianextrakt, aus welchem, auf die vorhin angegebene Art, ölige Baldriansäure abgeschieden wurde.

Durch Behandlung der Baldrianwurzel mit Alkohol gelang die Abscheidung eines valeriansauren Salzes eben so wenig, als durch die Behandlung mit Aether.

Demnach halte ich die oben angegebene Vermuthung über die Gegenwart valeriansaurer Verbindungen in der Wurzel für erwiesen.

Amylon der Baldrianwurzel. Schon meine ältere Untersuchung der Baldrianwurzel hatte ergeben, dafs diese Wurzel eine geringe Menge Amylon oder Salzmehl enthält, und die neuen Versuche haben dieses bestätigt.

Einige Pfunde sorgfältig gereinigte Baldrianwurzeln wurden in einem Mörser dichtig mit Wasser durchstofsen, und die breiartige Masse scharf ausgepresst. Diese Operation wurde 3mal wiederholt. Die ausgeprefsten Flüssigkeiten waren trübe, von schmutzig graubrauner Farbe und einem eigenthümlichen, zwar starken Baldriangeruche, der jedoch nicht so intensiv schien, wie der Geruch, den die getrocknete Wurzel beim Stofsen verbreitet. Diese Flüssigkeiten blieben ruhig in einem gläsernen Kolben stehen und setzten eine schmutzig weifse Masse ab, von der die noch immer etwas trübe Flüssigkeit abgegossen wurde. Die Masse ward wiederholt durch Schütteln mit kaltem Wasser und Absetzen

gereinigt, und erschien nun als ein fast weifses Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich war, mit kochendem Wasser einen Kleister gab, der durch Jodtinktur sich dunkelblau färbte. Im Platintiegel wurde dieses Satzmehl bald weich, gab einen säuerlichen stechenden Geruch von sich, brannte mit Flamme und hinterliefs nach dem vollständigen Verbrennen kaum 0,5 Proc. Asche, die kein Kali enthielt, sondern blos aus phosphorsaurem Kalk und einer Spur Kieselerde bestand. Bei der trockenen Destillation wurde aufser einer säuerlichen Flüssigkeit ein dickes Brenzöl erhalten, und im Rückstande blieb eine lockere Kohle. Das Amylon war noch mechanisch mit einigen holzigen Theilen der Wurzel vermengt, die sich nicht davon trennen liefsen. Uebrigens scheint dieses Satzmehl von dem gewöhnlichen Amylon nicht wesentlich verschieden zu seyn, und gab mit Schwefelsäure behandelt Stärkemehlzucker.

Eiweifsstoff der Wurzel. Nachdem das Satzmehl aus der mit Wasser behandelten ausgeprefsten Wurzel abgesondert und sich die Flüssigkeit noch möglichst geklärt hatte, wurde solche in einem silbernen Kessel zum raschen Sieden gebracht; es schied sich eine schmutzig graue flockige Masse aus, die bei dem Koliren auf der Leinewand zurückblieb. Sie wurde mehrmals mit siedendem Wasser ausgewaschen und getrocknet. In Alkohol und Aether war sie unlöslich, in kalter ätzender Kalilauge quoll sie auf, und löste sich endlich vollständig. Im Platintiegel erhitzt blähte sich die Masse auf, stiefs beim Erhitzen stinkende ammoniakalische Dämpfe aus, brannte mit Flamme und liefs eine Kohle zurück, die sich schwer einäschern liefs und etwas phosphorsauren Kalk gab. Demnach wäre diese stickstoffhaltige Substanz nichts anderes als ein eiweifsartiger Stoff.

Andere Bestandtheile des ausgeprefsten Saftes der Wurzel. Nachdem aus dem ausgeprefsten Safte das Satzmehl und der

Eiweifsstoff geschieden, ward die klare Flüssigkeit zur Konsistenz eines dünnen Syrups verdunstet und mit starkem Alkohol ($76^0{}_0$) versetzt, worauf sich eine schleimige Substanz abschied, die im Seihezeuge gesammelt und mit kochendem Alkohol ausgewaschen wurde. Die abgesonderte geistige wässerige Flüssigkeit ward in eine Retorte gebracht, der gröfste Theil des Alkohols davon abdestillirt, der Rückstand dann verdunstet und nochmals auf gleiche Art mit Alkohol behandelt, worauf sich noch eine geringe Menge der erstern Substanz ausschied, die nach dem Auswaschen mit kochendem Alkohol zur vorigen gethan wurde.

Dieser durch Alkohol ausgeschiedene Stoff besafs folgende Eigenschaften: er war nach dem Trocknen dunkelbraun von Farbe, fast schwarz; zerrieben hellbraun. Schwer zerreiblich. Ohne Geschmack. Im Alkohol und in Aether völlig unlöslich. Wasser gab damit eine schäumende, dickliche, etwas klebende Lösung von dunkelbrauner Farbe. Diese Lösung röthete das Lakmuspapier unmerklich, wurde weder vom Kalihydrat, noch kohlensaurer Kalilösung, noch von Barytwasser verändert, gab mit Hausenblasenlösung keine Trübung, veränderte weder die Eisenoxydul- noch Oxydsalze, wurde von Chlorbaryumlösung nicht gefällt, blos durch oxalsaures Ammoniak ein wenig getrübt, und brachte auch mit dem essigsauren Blei eine Trübung hervor. Zinnchlorür entfärbte die Lösung und gab einen starken Niederschlag, Säuren aber brachten keine Veränderung hervor.

Demnach ist diese Masse nichts anderes als *Schleim*, vielleicht gefärbt durch einen besondern Extraktivstoff, wofern ihm nicht schon selbst die Farbe eigenthümlich ist. Doch konnte derselbe wohl auch einige Salze enthalten. Deshalb wurden noch folgende Versuche angestellt: die wässerige Lösung der Substanz wurde so lange mit basich essigsaurer Bleiauflösung versetzt, als noch ein Niederschlag ent-

stand. Die über dem schiefergrauen Niederschlag stehende Flüssigkeit war noch gelb gefärbt, obschon sie überschüssiges Blei enthielt. Nachdem der Niederschlag abgesondert, wurde das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, worauf sich nach Absetzung des Schwefelbleies die Flüssigkeit auch völlig farblos zeigte. Sie verbreitete beim Verdunsten einen sehr starken Essiggeruch, und hinterliefs eine sehr geringe Menge einer gelblich weifsen Salzmasse. Im Platintiegel verbrannte diese unter Erscheinung eines essigsauren Salzes; es blieb eine Asche zurück, die gröfstentheils aus kohlensaurem Kali, einer geringen Menge kohlensaurer Kalkerde, etwas phosphorsauren Kalk und einer Spur schwefelsauren Kalk bestand.

Der durch essigsaures Blei entstandene Niederschlag wurde in Wasser verbreitet, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es ward eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, die, nachdem sie durch Verdunsten koncentrirt worden, einen sehr sauren Geschmack besafs. Als sie ziemlich dicklich war, wurde sie mit Alkohol versetzt, der eine Auflösung bewirkte, aber ein graulich weifses Pulver abschied, das im Platintiegel verbrannt eine geringe Menge schwefelsauren Kalk hinterliefs.

Die alkoholische Lösung war gelblich gefärbt; sie liefs sich nicht krystallisiren; mit Ammoniak neutralisirt, durch essigsaures Blei zersetzt, und abermals durch Schwefelwasserstoff zerlegt, wurde sie reiner dargestellt, und zeigte nun bestimmt die karakteristischen Eigenschaften der Aepfelsäure.

Demnach dürfen wir wohl annehmen, dafs die den *Schleim* begleitenden Substanzen ein *färbender Extraktivstoff*, *saures äpfelsaures Kali*, *äpfelsaure Talkerde*, *schwefelsaurer* und *phosphorsaurer Kalk* waren.

Scheidung des in Alkohol gelösten Stoffes. Nachdem nun durch den Alkohol der Schleim und jene genannten Salze geschieden worden, liefs ich die alkoholische Lösung gelinde

verdunsten, setzte etwas Wasser hinzu, um die letzten Antheile Alkohol fortzuschaffen, und setzte die Verdunstung in einer Temperatur von 80° Cent. fort. Es blieb eine zähe extraktartige Masse zurück, die einen eigenthümlichen lederartigen Geruch besafs; in dünne Fäden gezogen war sie gelbbraun und durchsichtig, der Geschmack war anfangs süfslich, hintennach ein wenig bitterlich.

Ein Theil dieses Extraktes ward mit der gröfsten Sorgfalt ausgetrocknet, so dafs es zu Pulver zerrieben werden konnte. Es war nämlich ganz dünn auf Porzellanteller aufgestrichen worden und diese in einen Trockenofen gesetzt. Dieses völlig ausgetrocknete Extrakt wurde weder von kaltem, noch von kochendem *absolutem* Alkohol gelöst; auch war es in absolutem Aether unlöslich. Alkohol von 90 p. C. löst es aber beim Kochen auf, und 70procentiger Alkohol bewirkte schon in der Kälte eine Auflösung.

Im Wasser löste sich dieses Extrakt leicht und vollständig zu einer durchsichtigen gelbbraunen Flüssigkeit auf. Diese verhielt sich gegen Reagentien folgendermafsen: Lakmuspapier wurde geröthet; Hausenblasenlösung brachte keine Trübung hervor; Chlorürzinnlösung keine Veränderung; die Lösung von Brechweinstein eben so; essigsaures Baryt, salpetersaures und essigsaures Blei, salpetersaures Silber, essigsaures Kupfer brachten weder Trübung noch Niederschlag hervor, eben so wenig entstand durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak, oder durch Eisenchlorür und Eisenchloridauflösung irgend eine Veränderung, auch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure veränderten die Lösung nicht, allein in Alkohol gelöstes Platinchlorür und Kohlenstickstoffsäure bewirkten Niederschläge, wodurch die Gegenwart eines Salzes mit Kalibase erwiesen ward.

Ein Theil des Extraktes ward im Platintiegel der Flamme ausgesetzt. Das Extrakt schmolz sehr bald, blähete sich

auf und verbreitete stinkende, nach Baldrian riechende Dämpfe. Diese entzündeten sich bald, brannten mit heller Flamme und hinterliefsen eine voluminöse Kohle, die nach dem völligen Verbrennen etwas reines kohlensaures Kali zurückliefs. Die schon früher beschriebenen Versuche erlaubten mir allerdings anzunehmen, dafs dieses Kali mit Valeriansäure verbunden im Extrakte enthalten gewesen.

Zur nochmaligen Bestätigung löste ich das noch vorhandene Extrakt in wenig Wasser auf, setzte in einer Tubulatretorte etwas liquide Phosphorsäure hinzu, und erhielt bei der Destillation eine Flüssigkeit, die wirklich Valeriansäure enthielt.

Demnach bestand dieses Extrakt aus einem *eigenthümlichen Extraktivstoffe (Baldrianstoff)* und *valeriansaurem Kali.*

Untersuchung der ausgeprefsten Baldrianwurzel. Die mit Wasser zusammengestofsene, ausgeprefste und getrocknete Wurzel wurde nun wiederholt mit Alkohol von 86 Procent so lange ausgezogen, bis sich derselbe nicht mehr färbte. Die Auszüge wurden zusammengegossen und stellten eine braune Tinktur dar, die durch Destillation vom gröfsten Theile des Alkohols befreiet ward. Das Destillat roch stark nach Baldrian. Der Rückstand wurde im Wasserbade verdunstet, etwas Wasser zugesetzt und das Verdunsten wiederholt, um den noch dabei befindlichen Alkohol zu scheiden. Es schied sich eine schwarze, stinkende, extraktförmige Masse aus.

Diese ward nun wiederholt mit kochendem Wasser behandelt. Das Wasser färbte sich anfangs dunkel braungelb, dann grünlich gelb, endlich blieb es farblos.

Zuerst wurden nun diese wässerigen Auszüge untersucht. Sie wurden zusammengeschüttet und in einer Porzellanschale gelinde verdunstet. Es blieb ein Extrakt zurück, das in absolutem Alkohol und Aether unlöslich war, sich in Wasser

leicht löste, etwas baldrianartig roch, bitterlich schmeckte, und sich ganz so verhielt wie der eigenthümliche Extraktivstoff der Baldrianwurzel, den wir kaum beschrieben haben; auch enthielt derselbe wohl noch eine geringe Menge valeriansaures Kali, denn als das Extrakt eingeäschert wurde, blieb eine Spur kohlensaures Kali zurück.

Die schwarze, stinkende, harzige Masse wurde nach dem Auswaschen mit Wasser nun mehrere Tage lang einer Temperatur von 100° Cent. ausgesetzt; allein sie trocknete nicht ganz aus, sondern blieb zähe. Ihr Geruch war unangenehm, lederartig. Der Geschmack bitterlich, kratzend. In der Wärme schmolz sie sehr leicht zu einem dicken schwarzen Balsam. Absoluter Aether löste sie schon in der Kälte sehr leicht auf, eben so löslich war sie in absolutem und wässrigem Alkohol, Terpentinöl, Steinöl, Citronenöl und Mandelöl, aber völlig unlöslich in ätzender Kali- oder Natronflüssigkeit. Im Platintiegel schmolz diese Substanz wie ein Oel und stiefs bei stärkerm Erhitzen viele dichte Dämpfe aus, die das Lakmuspapier rötheten, sich entzünden liefsen und mit sehr intensiver Flamme brannten. Endlich blieb eine Kohle zurück, die bei fortgesetztem Glühen völlig verschwand, ohne eine Spur von Asche zu hinterlassen.

Ich halte diese Substanz für ein eigenthümliches *Weichharz* oder *Balsamharz* und will noch dabei bemerken, dafs es nicht in die Klasse der sauren Harze gehört, denn die Auflösung desselben in Alkohol röthet die Lakmustinktur nicht, wird auch weder durch eine alkoholische Lösung des essigsauren Bleies noch Kupfers gefällt, und aufserdem ist dieses Harz auch unlöslich in ätzender Natronflüssigkeit.

Untersuchung der ausgeprefsten und mit Alkohol ausgezogenen Baldrianwurzel. Jetzt wurde die ausgeprefste und wiederholt mit Alkohol ausgezogene, dann aber wieder getrocknete Wurzel in Arbeit genommen. Sie besafs eine blafsgraue

oder vielmehr schmutzig weiſse Farbe, keinen Geruch und Geschmack. Dieser Rückstand ward nun in einem silbernen Kessel mit einer hinreichenden Menge Wasser gekocht. Das Wasser färbte sich kaum etwas gelblich, und besaſs weder Geruch noch Geschmack. Es enthielt indessen ein wenig Amylon aufgelöst, denn es ward von Jodtinktur blau gefärbt. Die ausgekochte Wurzel war nach dem Trocknen fast ganz entfärbt und konnte wohl als der reine *holzige Theil* betrachtet werden, weshalb sie auch keiner weitern Untersuchung unterworfen wurde.

Das wässrige Dekokt wurde bis zur Saftdicke verdunstet, und wiederholt mit starkem Alkohol geschüttelt, bis es klar blieb. Es hatte sich ein grauer flockiger Stoff ausgeschieden, welcher aus *Schleim* bestand, dem eine geringe Menge Amylon anhing; er stellte getrocknet eine graue geschmacklose Masse dar, weder in Alkohol noch Aether löslich, mit kaltem und heiſsem Wasser eine trübe Auflösung bildend, die weder sauer noch alkalisch reagirte, und gegen Reagentien sich indifferent verhielt. Im Platintiegel verbrannt blieb eine graue Asche, die aus einer Spur Kali und phosphorsauren Kalk bestand.

Die geistig-wässrige Flüssigkeit, welche gelb gefärbt war, hinterlieſs, nachdem sie im Wasserbade verdunstet worden, eine geringe Menge eines gelbbraunen Extrakts, das sich im Wasser leicht löste, keinen Geruch besaſs, ein wenig bitterlich, aber gar nicht nach Baldrian schmeckte. Die wässrige Lösung war gelb gefärbt, reagirte nicht auf Lakmuspapier, wurde weder durch reine noch kohlensaure Alkalien getrübt, blos dadurch ein wenig dunkler gefärbt, Salpeter-, Salz- u. Schwefelsäure brachten weder Trübung noch Farbenveränderung hervor; Eisenchloridauflösung brachte einen schiefergrauen Niederschlag hervor; Leimauflösung keine Veränderung; essigsaure Bleiauflösung einen schmutzig gel-

ben Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit war farblos; salpetersaure Silberauflösung kaum eine Trübung; salpetersaurer Baryt keinen Niederschlag; oxalsaures Ammoniak gab eine Trübung, auch brachte die Galläpfeltinktur einen weifslichen Niederschlag hervor. Die geringe Menge des Stoffs verstattete keine weitere Untersuchung. Man darf den angegebenen Erscheinungen zufolge wohl diese Substanz für nichts anderes als einen *färbenden Extraktivstoff* halten.

Rückblick.

Aus den angeführten Versuchen, mit Berücksichtigung der früheren ergibt sich, dafs in der Baldrianwurzel enthalten sind:

ein eigenthümliches flüchtiges mit Valeriansäure verbundenes Oel;
Amylon;
Eiweifsstoff;
eigenthümlicher Extraktivstoff (Baldrianstoff);
gelbfärbender Extraktivstoff;
ein Weich- oder Balsamharz;
Schleim;
valeriansaures Kali;
äpfelsaures Kali;
äpfelsaurer Kalk;
schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk;
Kieselerde;
Holzfaser.

Der holzige Theil beträgt gegen die auflöslichen Theile in der trocknen Wurzel im Durchschnitt $^{5}{}_{8}$; von den auflöslichen beträgt der eigentliche Baldrianstoff den gröfsten Theil, und auf diesen folgt der Schleim; das Balsamharz beträgt ziemlich die Hälfte des Baldrianstoffs am Gewicht.

Man gibt die Baldrianwurzel theils in Substanz als Pulver, theils aber auch im Aufgufs, oder bereitet daraus das

Extrakt, eine Tinktur, oder scheidet das flüchtige Oel ab, das in Form eines Oelzuckers angewandt wird.

Gewifs verdienen die Bestandtheile dieser Wurzel, rücksichtlich ihrer arzneilichen Wirkungen näher geprüft zu werden; es ist gar nicht unwahrscheinlich, dafs das ätherische Baldrianöl seine hauptsächlichsten Wirkungen der damit verbundenen Valeriansäure verdankt, welche, wie wir früher gesehen haben, eine energische Säure ist, und deshalb verdiente diese Säure gewifs die Aufmerksamkeit der Aerzte in einem eben so hohen Grade, als manches der in neuern Zeiten aufgefundenen Alkaloide. Vorzüglich aber dürften wohl die valeriansauren Salze zu beachten seyn; wahrscheinlich wirken diese in kleiner Gabe sehr kräftig, und würden sich dann bequemer einnehmen lassen als Aufgüsse von der Wurzel.

Der wässrige Aufgufs der Baldrianwurzel enthält das valeriansaure Kali neben dem extraktiven Stoffe (Baldrianstoff) der Wurzel, aber nichts vom Balsam- oder Weichharze. In so fern der Baldrianstoff sich ebenfalls durch Arzneikräfte auszeichnet, dürfte auch wohl das Extractum valerianae frigide paratum, so wie es die preufs Pharmakopöe vorschreibt, ein wirksames Arzneimittel seyn, da es das valeriansaure Salz, und auch noch etwas flüchtiges mit Valeriansäure verbundenes Oel enthält.

Die Tinctura valerianae aetherea unserer Pharmakopöe enthält kein valeriansaures Kali gelöst, wohl aber den Balsam- oder weichharzigen Stoff; das Destillat davon röthet die Lakmustinktur nicht im Geringsten, also ist in dieser Tinktur keine freie Baldriansäure enthalten.

Die gewöhnliche Tinctura valerianae enthält reichlich den Baldrianstoff und das Baldrianharz gelöst, aber keinen Schleim, wohl aber das valeriansaure Salz. Die Tinctura valerianae ammoniata scheint aufser Gebrauch gekommen zu

seyn; es ist auch nicht abzusehen, was das Ammoniak für einen besondern Einfluſs bei der Ausziehung der Wurzel haben soll.

Schlieſslich nun noch einige Bemerkungen über die im Handel vorkommende Baldrianwurzel. Man zieht gewöhnlich die in gebirgigen oder trockenen Gegenden wachsende Baldrianwurzel der auf ebenen sumpfigen Wiesen wachsenden vor, und brachte erstere unter dem Namen englischer Baldrian in Handel; er zeichnete sich allerdings durch einen stärkeren Geruch aus und gab auch etwas mehr ätherisches Oel aus: indessen fand ich doch keinen allzugroſsen Unterschied von dem in unserer Gegend häufig vorkommenden auf ebenen Wiesen wachsenden Baldrian, welcher gewöhnlich die schmalblättrige Varietät ist (Valeriana tenuifolia); seltener kommt die breitblättrige Varietät (Valer. media seu latifolia) vor. Späterhin fing man bei uns an, den Baldrian zu bauen; man hob die Pflanzen aus den feuchten Wiesen aus und setzte sie in einen gut bereiteten Ackerboden; dadurch erhielt man bedeutend gröſsere Wurzeln, die aber bei weitem nicht mehr so viel Oel ausgeben, auch weniger Valeriansäure zu enthalten scheinen als früher. Der auſserordentliche Verbrauch der Baldrianwurzel hat diesen Anbau veranlaſst, mit dem sich bei uns mehrere Dorfschaften beschäftigen. Glücklicherweise unterscheiden sie die ächte Pflanze doch von der Valeriana dioica, die in der That eine sehr kraftlose Wurzel enthält.

Chemische Untersuchung einer Koncretion, welche sich auf der Krystalllinse eines Pferdes gebildet hatte

von

Lassaigne.

(Auszug aus dem Journal de Chimie médicale, IX. 583.)

Die Gegenwart einer Koncretion, die sich auf der Krystalllinse bildete, ist ein Faktum, das man nach mehren instruirten Thierärzten beim Pferde noch nicht beobachtet hat; ich weiſs selbst nicht, ob man schon einen ähnlichen Fall beim Menschen bemerkt hat; in den Werken, welche ich deshalb nachsah, fand ich wenigstens keine Erwähnung darüber.

Das Thier, auf dessen rechtem Auge sich diese Art Inkrustation gebildet hatte, die den vordern Theil der Krystallinse umgab, war ein altes mit diesem Auge blindes Pferd.

Die Inkrustation bestand aus über einander geschichteten Lagen, war sehr hart, brüchig, gelblich weiſs und auf der Oberfläche warzig. Sie war ohngefähr 1 Millimeter oder ½ Linie dick; wog nach dem Austrocknen 0,410 Gramm, oder etwas mehr als 8 Gran. Sie bestand in 100 Th. aus:

eiweiſsartiger thierischer Materie	29,3
phosphorsaurem Kalk	51,4
kohlensaurem Kalk	1,4
lösliche alkalische Salze . . .	17,7
	100

Die löslichen Salze bestanden in phosphorsaurem Natron, Chlornatron und einer Spur kohlensaurem Natron. Sie wurden nach dem Kalciniren der Koncretion durch Wasser ausgezogen.

Diese Art von Koncretion, von der man analoge besonders oft in dem Parenchym gewisser Eingeweide findet, kann man nicht als eine wahre Verknöcherung auf der Oberfläche der Krystallinse betrachten: denn die beiden Kalksalze sind darin in einem ganz andern Verhältnisse als in der Knochenmaterie enthalten. In letzterer ist das Verhältnifs des phosphorsauren Kalks zum kohlensauren wie 5 zu 1; in der Koncretion aber wie 51 zu 1. Bei einem so grofsen Unterschiede ist jede Idée von Analogie unzulässig.

Chemische Untersuchung einer Koncretion, die in einem Balggeschwulst am Kinnbacken eines Pferdes sich gebildet hatte

von

Rudolph Brandes.

Die Koncretion, welche der Gegenstand nachfolgender Untersuchung ist, erhielt ich von Herrn Thierarzt Bornebusch in Blomberg. Ein Landmann führte ihm eine achtjährige Stute zur Heilung vor, die an der rechten Seite des Kinnbackens im Trompetenmuskel, eine ganz hart anzufühlende Balggeschwulst hatte, von der Gröfse eines Putereies, wodurch das Pferd sehr am Fressen gehindert wurde. Nach der Aussage des Eigenthümers war die Geschwulst seit drei Jahren successiv zu der angegebenen Gröfse gewachsen.

Herr Bornebusch löste die ganze Verhärtung sammt der zelligen Capsel heraus und fand beim Durchschneiden derselben die Koncretion, die nachfolgend beschrieben ist.

Der Ductus stenonianus oder Speichelkanal, der von den Ohrdrüsen längs den Ganaschen herunterläuft, und sich zwi-

schen dem zweiten und dritten Backenzahne im Maule öffnet, stand mit diesem Steine in keiner Verbindung.

Beschreibung der Koncretion.

Diese Koncretion hatte eine länglich rundliche, an den beiden Enden etwas zugespitzte, oben rundliche und unten eingedrückte Form. Ihre Oberfläche war theils eben, theils körnig und besonders nach den Enden zu warzenförmig. Ihre Farbe war aufsen schmutzig gelblich und stellenweise röthlich weifs; im Innern war sie theils rein weifs, theils hell röthlichweifs. Beim Zerschlagen liefs sich ein unangenehmer widriger Geruch bemerken. Sie war gegen 3 Zoll lang und 1 Zoll dick und wog 2 Unzen und 3 Drachmen. Ihr spec. Gew. bei + 3° R. war 2,278. Sie bestand aus lauter koncentrisch schalig über einander liegenden Lamellen, die sehr fest an einander hafteten.

Chemische Untersuchung.

Wasser zeigte auf diese Koncretion keine Wirkung. In Salpetersäure löste sich eine Probe unter Aufbrausen auf, bis auf einen unbedeutenden Rückstand. Die saure Auflösung wurde durch salpetersaures Silber nicht getrübt, nach Abstumpfung der überschüssigen Säure entstand aber ein geringer gelblicher Niederschlag. Wurde die saure Auflösung einer Probe der Koncretion mit Ammoniak übersättigt, so entstand eine schwache Trübung. Wurde ein Theil der Konkretion für sich erhitzt, so schwärzte sich dieselbe und brannte sich nachher weifs.

a) 2 Grammen der gepulverten Koncretion wurden in einer bestimmten Menge mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Es entwickelten sich dadurch 0,775 Gramm. kohlensaures Gas.

b) Die salpetersaure Auflösung aus a hinterliefs nach Filtriren 0,078 Grm. einer organischen Substanz. Diese war

in Wasser unlöslich, wurde beim Erhitzen schwarz, blähete sich auf und stiefs einen brenzlich ammoniakalischen Geruch aus. Von kaustischer Kaliflüssigkeit wurde sie in der Hitze aufgenommen; Aetzammoniak wirkte weniger darauf.

c) Die salpetersaure Auflösung b gab nach Uebersättigung mit Ammoniak eine weifse flockige Substanz, die nach Sammeln und Ausglühen in einem Platinlöffelchen 0,114 Grm. betrug und sich als phosphorsaurer Kalk verhielt, mit einer Spur Eisenoxyd.

d) Die ammoniakal. Flüssigkeit aus c wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag wog getrocknet 2,725 Grm. 1 Grm. davon mit Schwefelsäure gebrannt gab 0,860 Grm. schwefelsauren Kalk, auf das Ganze folglich 2,343 Grm. schwefelsauren Kalk, die 1,729 Grm. kohlensaurem Kalk entsprechen.

e) Die vom Kalksalze aus d abfiltrirte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Ammoniak einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak Bittererde, der 0,063 Grm. wog, und 0,018 Grm. kohlensaurer Bittererde anzeigt.

f) 2 Grammen der Koncretion in einem Sandbade mäfsig erhitzt verloren 0,05 Grm.

Hiernach enthält diese Koncretion in 100 Theilen:

kohlensauren Kalk	86,45
kohlensaure Bittererde	0,90
phosphorsauren Kalk mit einer Spur Eisenoxyd	5,70
in Wasser unlösliche schleimige Materie . . .	3,90
Feuchtigkeit	2,50
	99,45

Man sieht, dafs die Zusammensetzung dieser Koncretion sehr grofse Uebereinstimmung mit den von Lassaigne, Vauquelin, Laugier und O. Henry untersuchten Speichelsteinen des Pferdes besitzt.

Bericht der Hrn. Robiquet, Chevreul und Dumas über 2 Abhandlungen der Hrn. Joh. Penot und Apoth. Morin, betreffend die Analyse des Kuhmistes.

Die analysirte Substanz ist in der Fabrikation der gefärbten Zeuge von grofsem Nutzen. Sie wird seit undenklichen Zeiten hierzu angewendet; allein bis jetzt ward man bei ihrer Anwendung durch keine theoretische Idee geleitet. Einige nehmen an, diese Materie, welche eine Art Mucus enthält, diene vorzüglich zu einer Animalisation der zu färbenden Faser und theile ihr eine gröfsere Verwandtschaft zu den Farbstoffen mit. Andere behaupten, ihre Wirkung beschränke sich auf die Hinwegnahme eines dem Gewebe gegebenen Ueberschusses an Beitzmittel.

Nach den Berichterstattern bliebe, wenn auch eine dieser Meinungnn sich bestätigte, immer noch zu erklären übrig, auf welche Weise diese Wirkung des Kuhmistbades stattfinde und in der Absicht, diese interessante Frage zu lösen, haben die Herren Penot und Morin ihre Untersuchungen unternommen. Beide fühlten, dafs die Lösung der Frage nur auf einer vollständigen Kenntnifs der Zusammensetzung des Kuhmistes beruhe.

Nach Hrn. Penot ist der frische Kuhmist bald neutral bald alkalisch, und enthält ungefahr 70 pr. C. Wasser. Er behandelt ihn mit siedendem Wasser, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Der bräunliche Rückstand, welchen er mit dem Namen *Bitter* bezeichnet, verbreitet beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Horn und die Asche desselben enthält Chlornatrium, schwefelsaures Kali, schwefelsaur. Kalk

und Spuren von Eisen. Die wässerige Lösung des Bitters schlägt Metallauflösungen nieder.

Der mit Wasser ausgezogene Kuhmist wird mit Alkohol gekocht, welcher sich stark bräunlich grün färbt und nach dem Abdampfen eine schwärzliche Masse absetzt, welche sich zum Theil in Aether mit grüner Farbe auflöst. Der Rückstand besitzt einen aromatischen Geruch, einen süſsholzartigen Zuckergeschmack, ist in Wasser löslich und fällt Metallauflösungen. Auf die Behandlung mit Alkohol folgt die mit Aether, welcher noch etwas grüne Materie auszieht, die Hr. Penot für Chlorophyll erkannte. Was zurückbleibt wird mit einer Auflösung von Aetznatron behandelt. Es wird dadurch etwas Weniges einer Materie ausgezogen, welche beim Neutralisiren mit einer Säure sich in Flocken abscheidet und von Herrn Penot für Eiweiſs gehalten wird. Der von dem Autor für Holzfaser angesehene Rückstand hinterläſst beim Verbrennen eine mehrere Salze und etwas Kieselerde enthaltende Asche. 500 Grm. frischer Kuhmist enthalten nach Hrn. Penot:

Wasser	347,90	schwefelsaures Kali	0,25
Faserstoff	130,95	schwefelsauren Kalk	1,25
grüne fette Materie	1,40	kohlensauren Kalk	1,20
geronnenes Eiweiſs	3,15	phosphorsauren Kalk	2,30
Bitter	3,70	kohlensaures Eisen	0,45
Chlornatrium	0,40	Kieselerde	0,70
Verlust	0,70		

Hr. Morin, dessen Arbeit um 3 Jahre früher erschien als die des Hrn. Penot, wäscht den frischen Kuhmist zuerst mit kaltem Wasser aus, bis dieses nichts mehr aufnimmt. Das vereinigte Waschwasser wird bei gelinder Wärme verdampft, das zurückgebliebene Extrakt auf einander folgend mit Aether und mit Alkohol behandelt, wodurch eine dem Pikromel analoge Substanz erhalten wird. Der Rückstand

wieder in Wasser aufgelöst, schlägt Metall-Lösungen reichlich nieder, wie auch Galläpfeltinktur und Alaun etc. Diesem Körper schreibt Hr. Morin die vorzüglichsten Eigenschaften des Kuhmistes zu und hält denselben für eigenthümlicher Natur. Er nennt ihn *Bubulin.* Der mit kaltem Wasser erschöpfte Rückstand des Kuhmistes wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Das beim Abdampfen der Tinktur erhaltene Extrakt tritt an Aether eine fette Materie ab, welche nach Hrn. Morin Margarinsäure, Oelsäure, ein grünes Harz und eine der Buttersäure analoge Säure enthält; gleichzeitig scheidet der Aether eine braune pulverförmige geschmacklose Materie ab, welche nach Galle riecht und harziger Natur zu seyn scheint. Der holzige Rückstand gibt nach dem Einäschern mehrere Kalksalze, etwas Chlorkalium und einige Spuren Kieselerde, Alaunerde und Eisenoxyd. Der Kuhmist hätte nach Hrn. Morin folgende Zusammensetzung:

Wasser	350
Faserstoff	120,4
grüne fette Materie	7,6
zuckrige Materie	3
geronnenes Eiweifs	2
Bubulin	8
braune harzige Substanz	9
	500,0

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber das natürliche kohlensaure Mangan oder den Manganspath

von

Stromeyer.

(Auszug aus dem von Herrn Hofrath Stromeyer gütigst eingesandten 109 St. der Gött. gel. Anz. 1833. D. Red.)

Der Manganspath von Freiberg in Sachsen und von Kapnik und Nagyag in Siebenbürgen ist von Stromeyer analysirt worden.

Bei diesen Untersuchungen ist die Trennung des Manganoxydes von dem Kalk und der Talkerde durch Chlor bewerkstelligt worden, nach dem Verfahren, welches Stromeyer bei seiner Analyse des Magnesitspaths früher angegeben hat.*) Das Eisen ist durch neutrales kohlensaures Kali geschieden worden, und die Kohlensäure nebst der höchst unbedeutenden Menge des in diesem Fossile vorkommenden Dekrepitationswassers durch Glühen desselben unter Wasserstoffgas bestimmt. Es enthalten hiernach der Manganspath von

*) S. darüber auch Archiv B. XXIII. S. 7. D. Red.

	Freiberg	Kapnik	Nagyag
kohlensaures Manganoxydul	73,703	89,914	86,641
kohlensaures Eisenoxydul	5,755	—	—
kohlensauren Kalk . . .	13,080	6,051	10,531
kohlensauren Talk . . .	7,256	3,304	2,431
Dekrepitationswasser . .	0,046	0,435	0,310
	99,840	99,700	99,963

Die beiden krystallisirten Abänderungen des Manganspaths von Kapnik und Nagyag in Siebenbürgen unterscheiden sich demnach sehr wesentlich in ihrer Mischung von dem blättrigen Manganspathe von Freiberg dadurch, dafs sie auch nicht eine Spur von kohlensaurem Eisenoxydul enthalten, wie dieses schon von Berthier von dem von Nagyag bemerkt worden ist. Da beide zugleich mit eisenhaltigen Fossilien brechen und alle andere bekannten Manganminern stets etwas Eisen enthalten, so ist diese Eigenthümlichkeit um so auffallender. Uebrigens ist das kohlensaure Manganoxyd, wie in dem Freiberger, mit etwas kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde verbunden, und die Behauptung Berthiers, dafs in der Nagyager Miner ebenfalls keine Talkerde vorkomme, wird durch diese Analyse widerlegt. Kieselerde ist aber in keinem der untersuchten Manganspathe gefunden worden und nur in dem Freiberger und Nagyager kommt etwas Quarz eingewachsen vor, wie dieses auch von Berthier gefunden worden ist. Der Kapniker war auch hiervon frei. Es ist demnach auch zu vermuthen, dafs der von Lampadius und du Menil angegebene Kieselerdegehalt entweder von blofs beigemengtem Quarz, oder vielleicht auch von etwas eingewachsenem Rothstein herrührt.

Molybdänsaures Bleioxyd.

(Auszug aus Jamesons The Edinb. new philos. Journal Octob. 1831 to April 1832. 142)

In der Nähe von Pamplona findet sich, nach Boussingault, ein neues in kleinen Koncretionen vorkommendes Bleierz von 6,0 spec. Gew., welches aus Molybdänsäure und Bleioxyd besteht, worin aber die Molybdänsäure mit dreimal so viel Bleioxyd verbunden ist als im neutralen Bleimolybdate. Es ist mithin ein Molybdas triplumbicus und hat folgende Zusammensetzung:

molybdänsaures Bleioxyd ($\dot{P}b^3 \ddot{M}o$) . . 56,7
kohlensaures —
salzsaures —
phosphorsaures —
chromsaures —
unverbundenes —
Bergart.

Vergleichende Versuche über die Briançoner Manna und die von Fraxinus excelsior

von

Bonastre.

(Auszug a. d. Journal de Pharmacie, XIX. 443.)

Die Briançoner Manna, welche in der Gegend von Briançon als Ausschwitzung von Larix europaea gesammelt wird, ist zwar nicht eigentlich in medicinischem Gebrauche und fast vergessen, besonders weil ihr Vorkommen zu gering ist, um die Einsammlungskosten zu decken; indessen ist sie doch

als Gegenstand der pharmaceutischen Naturgeschichte von Interesse.

Die Briançoner Manna, welche ich seit 1822 besitze, besteht in kleinen ungleichen abgerundeten Stücken; im frischen Zustande sind sie trocken, fast geruchlos; älter sind sie weich, riechen wie gewöhnliche Manna, schmecken süfs, zuckrig, selbst etwas eckelhaft, und besitzen eine weifsliche oder gelbliche Farbe. Die Manna der Melazeen von Briançon ist der der Eschenmanna Calabriens so ähnlich, dafs man sich nicht wundern darf, dafs diese beiden Substanzen mit dem generischen Namen *Manna* bezeichnet wurden.

Wenn man Manna calabrina in lacrymis und in sortis und Briançoner Manna mit ihrem sechsfachen Gewichte Wasser übergiefst, so löst sich die erste nach einigen Stunden vollständig auf, die zweite hinterläfst einen geringen erdigen Rückstand, aber die Briançoner Manna verhält sich anders. Es löst sich aus dieser zwar auch die zuckrige Materie in Wasser auf, aber auf der Auflösung findet man eine zusammengehäufte, schwammige und fadige schmutzig graue Masse, die sich nicht auflöst, und wenn man sie mit Wasser schüttelt, so sieht man kleine organisirte Körperchen, Insektenresten gleichend, sich ablösen.

Kalter Alkohol wirkt wenig auf die Briançoner Manna; heifser Alkohol aber mehr. Er bewirkt, dafs eine Menge kleiner Parcellen sich abscheiden, welche sich beim Erkalten ablagern und die in diesem Medium unlösliche zähe zuckrige Materie sind; sie lösen sich in Wasser völlig auf. Der in heifsem Alkohol unlösliche Theil der Briançoner Manna bildet eine Art Netz oder kleiner Zellen, aus welchen der Alkohol die kleinen Parcellen der zuckrigen Materie aussonderte. Diese cellulöse Substanz blähet sich in der Hitze auf, riecht anfangs nach gebranntem Zucker, verkohlt sich und

stöfst viele Dämpfe aus, die aber keinen merklichen Geruch nach thierischen Substanzen wahrnehmen lassen.

Diese Versuche möchten beweisen, dafs die Briançoner Manna wohl nicht auf dieselbe Art hervorgebracht wird wie die Calabreser. Wenn letztere durch Einschnitte in verschiedenen Eschenarten ausfliefst, so scheint die Briançoner Manna durch den Stich kleiner Insekten, wie Coccus mannifer, hervorgebracht zu werden, welches eine folgende mikroskopische Untersuchung vielleicht näher bestimmen kann.

Ueber Cubawachs

von

Rudolph Brandes.

In Bremen sind vor einiger Zeit Zufuhren von Wachs aus Cuba angekommen. Durch die Güte des Hrn. E. Walte in Bremen habe ich eine Probe von diesem Wachse erhalten. Es besitzt eine schmutzig gelblich braune ins Leberfarbene übergehende Farbe; in dünnen Stücken und Splittern ist es heller, mehr honiggelb. Es ist etwas weicher als unser gelbes Bienenwachs, von dem es sich sogleich durch seine dunkele Farbe auffallend unterscheidet.

Gegen *Aether* verhält sich das Cubawachs wesentlich wie gewöhnliches Wachs. Der Aether färbt sich gelb; das Wachs zerfällt zu einem körnigen Pulver, welches durch Erhitzen bis zum Sieden des Aethers sich völlig auflöst, bis auf etwaige mit dem Wachse zufällig vermengte Unreinigkeiten.

Absoluter Alkohol färbt sich mit dem Cubawachse in der Kälte bald röthlich gelb. Bis zum Sieden erhitzt, löst sich der gröfste Theil des Wachses auf; man erhält eine hellrothe

Flüssigkeit. Nach Erkalten scheidet sich das aufgelöste Cerin als eine dicke gelatinöse Masse ab. Alkohol von 75% verhält sich ähnlich, nur löst er weniger auf.

Terpentinöl löst schon in der Kälte einen grofsen Theil des Wachses auf; durch Erhitzen bis zum Sieden findet eine völlige Auflösung Statt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Theil des Aufgelösten wieder ab; die Auflösung ist roth und von Syrupskonsistenz.

Wird das Wachs mit Wasser gekocht, so tritt es an dasselbe nichts ab.

Um die Bestandtheile dieses Wachses näher zu ermitteln, wurden folgende Versuche unternommen:

a) 500 Gran Cubawachs wurden mit der 4fachen Menge Alkohol vo 75%, ohne Einwirkung von Wärme, unter öfterm Umschütteln in Berührung gelassen. Der Weingeist nahm eine schöne rothe Farbe an. Die gesättigte Tinktur wurde abgegossen und der Rückstand so oft auf gleiche Weise mit Alkohol behandelt, bis dieser nicht mehr sich färbte.

Der alkoholische Auszug wurde einer Destillation unterworfen; der abdestillirte Weingeist zeigte keinen Geruch nach einem ätherischen Oele; der Rückstand in der Retorte wurde in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne gebracht, und wog nun 45,6 Gran.

Dieser Rückstand besafs das Ansehen eines Balsamharzes, war glänzend, dunkelbraun, von dem eigenthümlich angenehmen Geruche des Bienenwachses. Beim Erhitzen im Platinlöffel wurde dieses Balsamharz flüssig, färbte sich dunkelbraun, stiefs entzündliche dicke Dämpfe aus, die mit einer stark rufsenden Flamme brannten und es blieb eine voluminöse Kohle zurück, welche eine Spur Asche hinterliefs, die alkalisch reagirte und ferner die Gegenwart von Kali und Kalk und von Schwefel- und Salzsäure zu erkennen gab.

b) Der Wachsrückstand aus a besafs eine schwach gelbliche Farbe, er wurde mit absolutem Alkohol bis zum Sieden erhitzt, jedesmal mit der fünffachen Gewichtsmenge, und diese Operation so oft wiederholt, bis sich von dem ungelösten Rückstande nichts Merkliches mehr aufzulösen schien. Der ungelöste Rückstand erschien fast citronengelb, war härter und leichtbrüchiger geworden und verhielt sich wie *Myricin,* welches in einem Porcellanschälchen geschmolzen wurde und 52 Gran wog.

c) Die ersten der geistigen Auszüge aus b nahmen beim Erkalten eine gallertige Beschaffenheit an, durch das sich ausscheidende Cerin; aus den letzten schied sich wenig mehr aus. Sämmtliche Auszüge wurden filtrirt und das erhaltene Cerin getrocknet. Von dem Filtrate wurde der Weingeist abdestillirt und der Rückstand hinterliefs nach Verdunsten eine aus Cerin und Harz bestehende Masse, aus der letztes durch Behandeln mit kaltem Alkohol entfernt wurde; es wog ½ Gran und verhielt sich wie das oben bemerkte Balsamharz.

Das getrocknete Cerin hatte eine schöne weifse Farbe, nach dem Schmelzen aber war es schwach gelblich.

d) 100 Gran des Cubawachses wurden zur Bestimmung der darin enthaltenen Feuchtigkeit einige Zeit im Schmelzen erhalten, wodurch sie 3,5 Gran an Gewicht abgenommen hatten.

In 100 Theilen des Cubawachses sind sonach enthalten:

Cerin	76,85
Myricin	10,43
Balsamharz	9,22
Wasser	3,50
	100

Das Cubawachs unterscheidet sich also wesentlich von unserm Bienenwachs darin, dafs es etwas mehr Myricin und

fast 16 Procent weniger Cerin enthält (vergl. die Analyse des Bienenwachses von Bucholz u. Brandes im IV. Bande von Buchners Repertor. I. 166); dagegen enthält das Cubawachs weit mehr einer balsamisch harzigen Materie, ohngefähr 10 Procent, wovon in unserm Bienenwachs nur 2 Procent enthalten sind. Diesem gröfseren Gehalte der braunen balsamisch harzigen Materie verdankt das Cubawachs seine dunklere bräunliche Farbe. Diese Materie ist es auch, welche den Versuchen, dieses Wachs zu bleichen, grofse Schwierigkeiten entgegensetzt.

Durch eine grofse Quantität Chlorwasser wird das Cubawachs nach und nach blafsroth. Ein günstigerer Erfolg liefs sich auf diese Weise nicht erhalten.

Aehnlich verhielt es sich, wenn dieses Wachs mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erhitzt wurde.

Durch Behandeln des Cubawachses mit Mangansuperoxyd und Salzsäure wurde ein besserer Erfolg erhalten rücksichtlich der Farbe. Es erschien darnach nämlich hellgelb, wie gewöhnliches schönes ungebleichtes Bienenwachs; es war aber durch diese Behandlung ziemlich spröde geworden.

Durch Chlornatronflüssigkeit wurde es in der Kälte wenig verändert. Nach Erhitzen damit nahm es aber eine schöne weifse Farbe an. Es wurde darauf mit Wasser ausgekocht und geschmolzen, wonach es wieder eine gelbliche Farbe annahm, welche auch nach mehrmaligem Behandeln mit der Chlornatronflüssigkeit wieder zum Vorschein kam, wenn das Wachs geschmolzen wurde.

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Toxikologie.

Jodschwefel gegen Grind.

Bei Hautkrankheiten und besonders gegen Grind braucht Biett den Jodschwefel in folgender Form zum Einreiben:

Jodschwefel	½ Drachme
Fett	1 Unze.

M.

Ueber den therapeut. Werth des Salicins.

Das Salicin wird in verschiedenen Formen, Pulver, Boli; Pillen, Mixturen u. s. w. verschrieben Die gewöhnliche Dosis ist 18, 20 — 30 Gran; sie kann auch auf 50 — 60 steigen. Die ausgezeichnetsten Aerzte haben sich über den günstigen Erfolg vom Gebrauche des Salicins in Fällen, wo China oder Chinin angezeigt war, besonders bei Fiebern, ausgesprochen. Man will die Beobachtung gemacht haben, dafs durch Zusatz von blausaurem Kali (Cianuro di potassio) die Wirksamkeit des Salicins bedeutend erhöhet wird. Ein viertel Gran des Cyanürs mit 12 Gr. Salicin vermischt, bringen eine gröfsere Wirkung hervor, als eine weit gröfsere Quantität Salicin, das aber allein gebraucht wird. (Auszug a. Gazetta eclettica di Terapeutica etc. I 12 Verona).

Formel zum Gebrauche des Ricinusöls.

Es ist bekannt, mit welchem Widerwillen das Ricinusöl von den Kranken eingenommen wird. Im Bullet. général de Thérapeutique, Mai 1833, findet sich folgende Formel, um diesen Uebelstand beseitigen zu helfen.

Ricinusöl . . . . . . 1 Unze
Eigelb . . . . Nr. 1
Orangen-, Münzen- oder Aniswasser, 2 Drachm.

werden in einem Mörser ¼ Stunde lang vermischt und nach und nach zugesetzt:

Gemeines Wasser . . 4 Unzen
Citronensaft . . . . 1 Drachme.

S. Auf einmal zu nehmen.

Pradiers Mittel gegen die Gicht.

Meccabalsam	6 Drachmen
rothe China	1 Unze
Safran	½ —
Salbei	
Sarsaparille $\bar{a}\bar{a}$	1 —
Alkohol	8 Pfund.

Der Balsam wird in dem dritten Theile des Alkohols aufgelöst; mit dem übrigen Theile werden die Vegetabilien drei Tage lang digerirt, die Flüssigkeiten hierauf filtrirt und vermischt. Man mischt nun einen Theil dieser Flüssigkeit mit 2 Theilen Kalkwasser und macht mittelst Reismehl oder Leinsamenmehl damit ein Cataplasma.

Mit diesem Cataplasma wird der ganze leidende Theil bedeckt, und mit Flanell umwickelt. Der Umschlag wird erst nach 24 Stunden abgenommen. Es entsteht eine augen-

blickliche Erleichterung; zuweilen aber können die Wirkungen schmerzhaft seyn.

Nutzen des Schwefelalkohols.

Dr. Mansfeld in Braunschweig bestätigt den Nutzen des Schwefelalkohols in gichtischen und rheumatischen Leiden, als Einreibung angewendet. Man läfst dazu 1 Theil Schwefelalkohol mit 8 Th. Mandelöl vermischen. Bei hartnäckigen und andauernden Leiden wird er auch innerlich mit Vorsicht gegeben, erst drei, nachher fünf Tropfen, zweimal des Tages. Nach drei bis vier Tagen hört man auf, um die Wirkung abzuwarten, und setzt dann den Gebrauch, wenn es nöthig ist, fort. Bei Gichtknoten nimmt man zur Einreibung 1 Theil Schwefelalkohol auf 2 Theile Mandelöl und selbst auch gleiche Theile von beiden. (Zeitschrift für Naturw. und Heilk. V 454.)

Emplastrum narcoticum.

Dr. Graves rühmt in der Gazette médicale folgendes Pflaster bei rheumatischen und nervösen Brust-, Rücken- und Hüftenschmerzen.

Opii pulverati	2 Skrupel
Camphorae	2 Drachmen
Picis burgund.	
Empl. lithargyr.	q. s. *)

*) Eine höchst unbestimmte Formel. D. R.

Kalkwasser und Milch bei chronischen Diarrhoeen.

Den Gebrauch von Kalkwasser mit Milch vermischt fand Dr. Renauld jun. bei consecutiven Diarrhoeen bei einer dysenterischen Epidemie sehr heilsam. Er verordnet das Kalkwasser zur Hälfte mit Milch vermischt; jede Stunde wird ein halbes Bierglas voll genommen. Meistens stellen sich nach zwei Tagen die guten Wirkungen ein, und die Ausleerungen verringern sich und die Koliken lassen nach.

Ueber die Nothwendigkeit, das Stärkmehl bei Anwendung von Klystieren zu kochen.

Im Bulletin général de Thérapeutique, 15. Août 1833, hat Tanchou eine besondere Beobachtung über diesen Gegenstand mitgetheilt. Bei einer Dame war Stärkmehl als Excipiens anderer Substanzen, ohne dasselbe zu kochen, in Klystieren gebraucht worden. Es hatten sich darnach Eingeweid-Concretionen gebildet. Caventou untersuchte dieselben und fand, daſs sie beim Verbrennen einen brodartigen Geruch ausstieſsen und mit Jodtinktur schön blau wurden, so daſs man an der Gegenwart von Stärkmehl nicht zweifeln konnte.

Es ergibt sich daraus die Nothwendigkeit, das Stärkmehl zu kochen, wenn man es in groſsen Dosen bei Klystieren gebrauchen will. Die Vernachlässigung dieser Vorsicht könnte die Bildung bemerkter Intestinal-Concretionen herbeiführen, die zu mehr oder weniger schweren Zufällen Veranlassung geben können.

Arsenikalische Zubereitung bei fressenden Geschwüren.

Da der Gebrauch des Arseniks bei fressenden, krebsartigen, scrophulösen u. s. w. Geschwüren mit grofsen Unannehmlichkeiten verbunden ist und oft entstellende Narben hinterläfst, so glaubt Dupuytren dieses durch Zusatz von Calomel zu verbessern, und gibt zu einem Arsenikalpulver und zu einer Arsenikalpaste folgende Vorschrift:

Arsenige Säure	4 Th.
Calomel	96 »

M.

Das Verhältnifs der arsenigen Säure kann nach Bedarf erhöhet werden. Man breitet das Pulver mit etwas Charpie auf die Geschwüre aus. Die Paste bereitet man mittelst einer Auflösung von arseniger Säure in Wasser und Zusatz von Gummi bis zur geeigneten Konsistenz. Das Verhältnifs der arsenigen Säure mufs darin gröfser seyn. Man breitet sie auf der Oberfläche des Geschwüres mit grofser Vorsicht aus. Sie kann auch Symptome von Vergiftung hervorbringen. (Bulletin de Thérapeutique Juillet 1833.)

Schwefelsaures Chinin mit Taback bei intermittirendem Kopfschmerz.

In mehren Fällen von intermittirender Cephalalgie hat Dr. Huc das schwefelsaure Chinin innerlich, auch in erhöheten Dosen ohne Erfolg gebraucht. Er entschlofs sich nun, dasselbe mit Taback zu vermischen und durch die Nase einschlürfen zu lassen. Die Resultate waren günstig. Man läfst 15 Gran schwefelsaures Chinin und 1 Unze Taback vermischen

und in 5 bis 6 Tagen aufschnupfen, welches gewöhnlich hinreicht, die Gesundheit wieder herzustellen. (Rev. med. Mai 1833)

Vergiftungsfall durch Mohnsamen

vom

Oberamtsarzt Lechler in Leonberg.

Gewöhnlich wird angenommen, der Mohnsamen sey ganz unschädlich und sein Genufs bewirke durchaus keine narkotische Zufälle; dennoch wird derselbe seit undenklichen Zeiten als schlafbeförderndes Mittel von den Persern benutzt.

Herr Doctor Lechler hatte nun einen unzweifelhaften Fall, wo bei einem 9jährigen Knaben nach übermäfsigem Genusse von Mohnsamen alle Zeichen von narkotischer Vergiftung und, da die Eltern zu spät ärztliche Hilfe verlangten, selbst der Tod in Folge derselben erfolgte. (Medicinisches Correspondenzblatt des wirtemberger ärztlichen Vereins, Jahrgang I Nr. 36. — In einem spätern Berichte des Herrn Doctor Hoering, Unteramtsarzt in Neuenstadt, ebendas. Jahrg. II S. 1, zeigte auch dieser einen Vergiftungsfall durch eine Abkochung von Mohnsamen bei einem 6 Monate alten Kinde an, welches jedoch bei zeitiger Hilfe gerettet wurde.) *)

---

*) In neuester Zeit gelang es auch, Morphium aus Mohnsamen abzuscheiden. D. R.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

X. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Notiz über einen neuen Cyanäther

von

J. Pelouze.

(Aus einem Briefe an J. L., 30. April 1834.)

Die Versuche von Zeise haben mir die Idee der Darstellung eines Cyanwasserstoffäthers eingeflöfst. Ich habe in der That diese Verbindung durch Destillation von weinphosphorsaurem Baryt und später von weinschwefelsaurem mit Cyankalium entdeckt.

Bei einer ziemlich hohen Temperatur destillirt eine Flüssigkeit über, welche einen sehr starken Geruch nach Meerrettig oder Phosphor besitzt; sie ist sehr leicht, unauflöslich in Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist löslich; dieser Aether wird durch kaustisches Kali, obwohl schwierig in Cyankalium und Alkohol zersetzt. Ich bin jetzt mit seiner Analyse beschäftigt; es ist ein eben so tödtliches Gift wie die Blausäure selbst.

Den Hydro-Cyanäther kann man aus 4 Vol. ölbildendem Gas und 4 Vol. Blausäuredampf, verdichtet auf die Hälfte, zusammengesetzt betrachten. D. R.

Notiz über die Wirkungsweise der Salpetersäure auf das Eisen

von

J. F. W. Herschel.

(Aus einem Briefe an die Herausgeber der Annales de Chimie)

Eine Bemerkung von Hrn. Braconnot über die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen, die ich in den Annales de Chimie T. LII p. 288 fand, erinnerte mich an einige vor mehreren Jahren über denselben Gegenstand angestellte Versuche, welche hinreichend bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten darboten, um eine gründlichere Untersuchung zu verdienen. Da ich gegenwärtig nicht im Stande bin, diese Versuche wieder aufzunehmen, so halte ich doch deren Mittheilung nicht für uninteressant; vielleicht findet sich einer Ihrer Leser, oder Hr. Braconnot selbst dadurch veranlafst, die diese Wirkung begleitenden sehr merkwürdigen Erscheinungen im Einzelnen zu studiren und sie unter die gewöhnlichen Gesetze der chemischen Wirkung zu bringen.

Herr Braconnot sagt: »Eisenfeile oder Eisenstreifen erhalten sich in koncentrirter Salpetersäure ohne die geringste Veränderung und behalten vollkommen ihren Metallglanz, so dafs sie auf diese Weise gegen das Rosten geschützt sind. Selbst wenn man die Säure über den Streifen kochen läfst und sie hernach mit Ammoniak übersättigt, scheiden sich kaum einige unbedeutende Flocken Eisenoxyd ab.« Ich will nun mittheilen, was ich im August 1825 beobachtete.

Wenn man in Salpetersäure von 1,399 specif. Gewicht ein Stück weichen gut gereinigten Eisendrath taucht, so bräunt sich das Eisen sogleich unter mehr oder minder starkem Aufbrausen und Entwickelung rother Dämpfe; allein

dieses Aufbrausen dauert nur einige Augenblicke und sobald es aufgehört hat, nimmt das Eisen plötzlich seinen Metallglanz wieder an und erhält sich alsdann, so lange man will, unangegriffen unter der Säure.

Das so behandelte Eisen (welches ich der Kürze wegen in der Folge *präparirtes Eisen* nennen will) kann aus der Säure herausgenommen, an die Luft gelegt, in reines Wasser und in Ammoniak getaucht werden, ohne dadurch die Eigenschaft, von der Salpetersäure angegriffen zu werden, wieder zu erhalten. Im präparirten Zustande kann man es, in der Luft wie in der Säure, mit Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Glas und mehreren andern Körpern (gelinde) berühren, ohne diesen Zustand zu zerstören. Reibt man aber die Oberfläche stark, so dafs eine innige Berührung stattfindet, z. B. wenn man es mit der scharfen Kante eines Glasscherben auf einem Stücke Glas schabt, so wird der präparirte Zustand aufgehoben und durch neues Eintauchen in die Säure erhält man ein neues Aufbrausen und darauf das Wiedererscheinen des Metallglanzes: mit einem Worte, die vollkommene Wiederherstellung des präparirten Zustandes.

Durch Berührung des präparirten Eisens mit Kupfer, Zink, Zinn, Wismuth, Antimon, Blei, oder nicht präparirtem Eisen in der Luft, im Wasser oder in Säure wird die Präparation aufgehoben und die Wirkung der Salpetersäure fängt wieder von neuem an.

Berührt man einen etwas langen in der Luft auf einem Glasstreifen aufgehängten, präparirten und mit Säure genetzten Eisendrath an einem seiner Enden mit einem Stücke Kupfer, so wird die Oberfläche gebräunt, allein nicht gleichzeitig auf der ganzen Oberfläche, sondern die Wirkung bewegt sich von dem berührten Ende nach dem andern Ende fort. Erreicht die Grenze der braunen Farbe einen an einer Biegung des Drathes hängenden Tropfen Säure, so erfolgt

Aufbrausen und gänzliche Zersetung des Tropfens. Ist aber der Drath bei der Berührung in die Säure getaucht, so fängt die Wirkung augenblicklich auf seiner ganzen Länge an.

Eine geringe Menge Säure verliert durch mehrmalige Anwendung zu dem Versuche die Eigenschaft, das Eisen zu präpariren. Es scheint dies theils von der entstandenen Wärme, theils von der Gegenwart des Stickoxyds herzurühren, denn Salpetersäure, durch welche ich so lange Stickoxydgas leitete, bis sie grün geworden, fand ich zur Präparation des Eisens untauglich. Ein Stück hineingelegten Eisens erregte so lange ein lebhaftes Aufbrausen, bis dasselbe gänzlich zerstört war.

Ein Stück präparirten Eisens in eine Auflösung von salpetersaurem Kupfer getaucht, schlug nichts daraus nieder; wenn man es aber in der Auflösung mit einem Stück Kupfer berührte, bedeckte sich dasselbe sogleich mit einer dicken Lage metallischen Kupfers.

Zwischen der zur Präparation des Eisens tauglichen und untauglichen Salpetersäure gibt es Mittelzustände, wo sie dasselbe schwieriger präparirt und ein länger anhaltendes Aufbrausen hervorbringt. Man bemerkt hierbei manchmal eine merkwürdige Erscheinung: die Wirkung hört für einen Augenblick auf, fängt wieder an und dies wiederholt sich öfters in konvulsivischen Stöfsen, welche manchmal ziemlich langsam in Intervallen von $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{5}$ Sekunden, manchmal aber äufserst schnell, so dafs man sie nicht mehr zählen kann, auf einander folgen. Sind sie langsam, so bemerkt man deutlich, wie das Aufhören der Wirkung von einem Ende des Draths zum andern hinschreitet, ohne dafs man sagen könnte, warum sie an dem einen Ende früher aufhört, als an dem andern.

Es geschieht oft dafs das Eisen, ohne lebhaft angegriffen zu werden, dennoch seine braune Oberfläche behält und

Glasblasen entwickelt. Diese langsame Wirkung kann man auf eine sonderbare Weise plotzlich aufheben, wenn man das Eisen einen Augenblick in die Luft hält und es dann mit einem kleinen Stofse in die Säure zurückfallen läfst. Eine halbe Sekunde darauf sieht man es mit seltenen Ausnahmen seinen vollen Metallglanz wieder annehmen.

Dasselbe erreicht man sicherer, wenn man das Eisen in der Säure mit einem dünnen Streifen Platin berührt. Das Platin verhält sich in seiner Wirkung auf das Eisen umgekehrt wie der Zink etc. Stellt man den Versuch in einer Platinschale oder auf einem Platinblech an, so gelingt die Präparation immer und selbst mit einer Säure, die man mit gleichen Theilen Wasser vermischte. Bei Gegenwart einer gröfseren Menge Wasser kann die Präparation nicht mehr zu Stande gebracht werden; sie tritt aber wieder ein, wenn man etwas koncentrirte Säure zusetzt.

Einmal präparirtes Eisen widersteht vollkommen der Einwirkung gleich starker Salpetersäure, selbst auch einer schwächeren, woraus hervorgeht, dafs diese Erscheinungen nicht dem Mangel der zur Auflösung des gebildeten salpetersauren Eisenoxyds nöthigen Wassers zuzuschreiben sind, sondern vielmehr einem gewissen permanenten elektrischen Zustande der Oberfläche des Metalls. Diese Ansicht der Sache wird durch die nachfolgenden Versuche bestätigt.

Ein Stück Eisendrath ward erwärmt und mittelst Umlegung eines kleinen Wachsringes in 2 Hälften getheilt und dann in Salpetersäure getaucht. Die Wirkung hörte gleichzeitig auf beiden Hälften auf, und ward auch durch Berührung des einen Endes mit Kupfer auf beiden Theilen gleichzeitig wieder hervorgerufen. Nachdem man den präparirten Zustand wieder hergestellt, zog man das Eisen mittelst eines an dem Wachse befestigten Glasstabes aus der Säure und berührte dann das eine Ende *in der Luft.* Die Wirkung

fing wie gewöhnlich an dem berührten Ende an, verbreitete sich über die eine Hälfte des Draths, wurde aber durch das Wachs aufgehalten, so dafs man eine braune und eine glänzende Hälfte hatte.

Ein Stück zu einem Bogen geformten Draths ward wie oben durch Wachs getheilt, präparirt und dann 2/3 der Länge aus der Säure gehoben, so dafs der gröfste Theil der einen Hälfte (A) in die Säure getaucht blieb. In dieser Lage ward die andere Hälfte (B) in der Luft mit Kupfer berührt, worauf die Wirkung sich bis zum Wachs verbreitete und hier stehen blieb. Durch schnelles Einsenken bis zum Anfange der Hälfte B verbreitete sich die Wirkung auf der Stelle über die ganze Hälfte A, welches bis jetzt ihren Glanz behalten hatte.

Das präparirte Eisen widersteht der Einwirkung einer bis zu einer für die Hand unerträglichen Temperatur erhitzten Säure, nicht aber der siedenden. Läfst man es in sehr heifse Säure fallen, so widersteht es einige Augenblicke, bewirkt aber dann heftiges Aufbrausen. Es gelang mir nicht, das Eisen in siedender Salpetersäure unoxydirt zu erhalten, wie es Hr. Braconnot angibt; allein andererseits fand ich es unmöglich, Säure von 1,399 specif. Gew. auf angelassenen Stahl wirken zu machen, oder selbst auf gewöhnliche Uhrfedern, in der Kälte wie in der Siedhitze. Man kann die Säure darüber sieden lassen, so lange man will, ohne eine Einwirkung zu bemerken. Glasharter Stahl (welcher nicht von der Feile angegriffen wird) verhält sich aber sonderbarer Weise ganz anders; dieser wird von siedender Salpetersäure äufserst heftig angegriffen. In kalten Säuren präparirt er sich leicht, und bräunt sich durch Berührung mit Zink wieder, wie das Eisen, obgleich langsamer und gewissermafsen mit Widerstand. Widerholt man aber die Berührungen öfters, so tritt die Wirkung endlich unaufhaltsam ein.

Seit der Zeit als ich diese Versuche machte, fand ich in den transactions de la société royale de Londres 1790 eine sehr interessante Abhandlung von Keir: Experiments and observations on the dissolution of metels in acids and their precipitations, in welcher mehrere Erfahrungen dieser Art verzeichnet sind. Keir bemerkte den präparirten Zustand des Eisens, als er die Präcipitation des Silbers durch dieses Metall studirte. Er fand selbst, daſs dieser Zustand durch salpetrige Säure hervorgebracht werden könne; allein die merkwürdigen Erscheinungen bei der Berührung mit andern Metallen, welche dieselben den elektro-chemischen Erscheinungen anreihen, sind ihm entgangen. Daſs ein Metall durch die Berührung mit einem andern Metalle gegen die Wirkung eines chemischen Agens so lange geschützt bleiben kann, als die Berührung dauert, ist heute nichts Merkwürdiges mehr; ich finde es aber sonderbar, daſs in den oben beschriebenen Versuchen die Wirkung sich über die Zeit der Berührung hinaus unbestimmt erstrecken kann und daſs ein permanent elektrischer Zustand auf der Oberfläche eines Metalls bestehen und sich hier durch seine eigene Kraft forterhalten kann, dem entgegen, welcher stets in demselben Metalle vorhanden ist und auch bei dem forcirten Zustande der Oberfläche des Metalls im Innern desselben fortbesteht. *)

(Annales de Chimie et de Physique, Sept. 1833.)

---

*) Diese Versuche reihen sich denen von Wetzlar an. Vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 29 S. 96 und Schweiggers Journal n. R. Bd. 26 S. 206 ff. D. R.

Methode zur Darstellung des Kupferoxyduls

von

M. J. Malagutti.

(Ausz. a. d. Ann. de Chimie et de Phys., Bd. 54.)

Die bekannten Methoden zur Darstellung des Kupferoxyduls fand Hr. Malagutti mangelhaft, indem sie theils ein unreines Präparat liefern, theils zu schwierig ausführbar sind und theils zu kostspielig.

Die nachfolgende Methode liefert nach ihm zu einem mäfsigen Preise ein sehr schönes, reines Präparat.

Man schmilzt in gelinder Wärme 100 Th. schwefelsauren Kupferoxyds und 57 Th. krystallisirten kohlensauren Natrons, bis die Masse fest geworden ist, pulverisirt sie, mischt genau 25 Th. Kupferfeile darunter, stampft in einen Tiegel ein und erhitzt bis zum Weifsglühen, in welcher Temperatur man den Tiegel 20 Minuten lang erhält. Die erkaltete Masse wird pulverisirt und gewaschen, wobei das Kupferoxydul zurückbleibt; es wird um so schöner roth seyn, je feiner zertheilt und je besser es gewaschen ist. Der Berechnung nach sollte man von 100 Th. schwefelsaurem Kupferoxyd 56 Th. Kupferoxydul erhalten; allein durch das Pulverisiren und Auswaschen findet immer Verlust statt, so dafs man in der That nur ungefähr 50 Th. erhält; eben so bekommt man statt 64 Th. schwefelsauren Natrons nur 58.

Ueber die Farben, welche man aus Gold darstellen kann; deren Bereitung und Anwendung in den Künsten

von

Golfier Besseyre.

(Auszug a. d. Annales de Chimie et de Physique.)

Nach einer grofsen Anzahl Versuche, um die günstigsten Umstände zur Darstellung eines schönen Goldpurpurs kennen zu lernen, gelangte ich zu einigen neuen Erfahrungen, deren Bekanntmachung mir nicht unverdienstlich scheint.

Bereitung des Cassius'schen Goldpurpurs.

3 Grammen Gold wurden aufgelöst, der Säureüberschufs so viel als möglich durch Verdampfen entfernt und die Flüssigkeit so weit verdünnt, dafs das ganze Volum derselben 1 Litre betrug; jeder C. Centimeter entsprach demnach 3 Milligr. Gold. Andererseits löste ich 3 Grm. Zinn in Chlorwasserstoffsäure mit der Vorsicht auf, dafs das entstandene Chlorür so wenig als möglich freie Säure enthielt. In eine ½ Litre fassende Flasche gab ich nur ungefähr 400 Grm. destillirten Wassers und brachte mittelst einer graduirten Pipette 20 C. Cent. der obigen Goldauflösung auf den Boden der Flasche, so dafs dieselbe eine dünne Schicht unter dem Wasser bildete. Hierauf brachte ich mittelst einer andern Pipette 10 C. C. Zinnauflösung hinzu, indem ich dieselbe in einem schief einfallenden Strome hinzuspritzte, damit sie sich nicht zu schnell mit der Goldauflösung vermische, verschlofs nun die Flasche und schüttelte einigemal stark um. Auf diese Weise erhielt ich einen schönen gleichförmig gefärbten Pur-

pur, welcher sich fast augenblicklich zu Boden setzte. Vielfache Wiederholung dieses Versuchs gab stets dasselbe Resultat.

Bei einem andern Versuche verdoppelte ich die Menge nes Wassers und erhielt dasselbe Resultat; nur war der Purpur wegen seiner feineren Zertheilung mehr rosenfarbig.

Da, wie ich bemerkte, die darüber stehende Flüssigkeit noch einen beträchtlichen Ueberschufs an Gold enthielt, so setzte ich das Verhältnifs des Zinns zum Golde = 2 : 3, d. h. ich nahm auf 400 C. C. Wasser

10 — Goldauflösung

7 — Zinnauflösung

und erhielt diesmal unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln einen prächtigen, sich sogleich in grofsen Flocken ausscheidenden Purpur, während in der Flüssigkeit nur noch sehr wenig Gold zurückblieb.

Gleiche Theile Zinn und Gold auf die obige Quantität Wasser genommen, gaben stets einen orangerothen Niederschlag, welcher sich aber viel schwerer zu Boden setzte als die früheren.

Die Verhältnisse wurden nun, wie folgt, verändert:

400 C. C. Wasser	10 C. C. Goldlös. = 30 Mllgr.	+ 20 C. C. Zinn = 60 Mllgr.
—	— —	47 — — 141 —
—	— —	50 — — 150 —
—	— —	100 — — 300 —
—	— —	150 — — 450 —

Alle gaben stets einen schönen korinthenfarbigen (couleur raisin de Corinthe) Purpur, der sich aber erst nach 2 bis 3 Tagen zu Boden setzte. Er veränderte dabei seine Farbe in Weinroth; nach sorgfältigen Auswachen aber ward er karmoisinroth.

Ich kam nun auf den Gedanken, dafs das Zinnchlorür die Eigenschaft besitze, den Purpur schwebend zu erhalten, dafs dies aber dem Zinnchlorid nicht zukomme. Bei Wiederholung der letzteren Versuche setzte ich daher etwas Salpetersäure zu und erwärmte gelinde, um die Oxydation zu beschleunigen, worauf sogleich die gelbe Farbe verschwand und ein schöner violetter Purpur zu Boden fiel.

Weniger leicht konnte ich mir erklären, warum dieselben Quantitäten Zinn und Gold im einen Falle Purpur und in dem andern Violett gaben, jedoch vermuthete ich, dafs in dem Falle, wo ich die Präcipitation beschleunigt hatte, das Gold sich ungleich aggregirt habe, d. h, dafs sich neben einander Purpur und Blau gebildet haben dürften, welche gemischt Violett geben. Als ich vor einigen Jahren grofse Quantitäten Goldpurpur zur Färbung von Krystallglas zu bereiten hatte, konnte ich willkührlich violette Farben hervorbringen, wenn ich nach der älteren Methode Kochsalz zusetzte und die Flüssigkeiten vor dem Zusammengiefsen gelinde erwärmte. Verfährt man aber, wie ich es bei den 3 ersten Formeln angegeben, so wird durch Zusatz von Kochsalz die Bildung des Purpurs nur verzögert; das Produkt wird homogen und bleibt nur vermöge der gröfseren Dichtigkeit der Flüssigkeit länger schwebend.

400	C. C.	Wasser
10	—	Goldauflösung
50	—	koncentrirte Kochsalzlösung
7	—	Zinnauflösung

geben anfangs eine Bierfarbe, welche wie es mir scheint, von höchst fein zertheiltem metallischem Golde herrührt. Nach 10 Minuten geht dieselbe in Korinthenblau und nach einigen Stunden in schönes Purpurroth über, genau wie man es erhält, wenn sich der Purpur bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses Zinn freiwillig niederschlägt. Behält

man dieselbe Formel bei und vermindert die Menge des Kochsalzes, so erhält man dieselben Resultate, allein schneller.

Ich sagte so eben, dafs das Violett ein Gemisch von Roth und Blau sey; es gelang nur nach vielen Versuchen, letztere Farbe isolirt darzustellen. In eine fingerdicke Glasröhre gebe man 10 C. C. der Zinnauflösung, hierauf 3 C. C. Salpetersäure und erwärme bis auf 50 — 60°, d. h. bis man deutlich die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure riecht; alsdann setze man sogleich 1 C. C. Goldauflösung zu, verdünne mit Wasser und schüttele mehrmals um. Das Produkt fällt je nach der zugesetzten Wassermenge mehr oder minder intensiv indigblau aus.

Giefst man das Ganze in eine Abdampfschale und läfst es an der Luft stehen, so geht das Blau nach einiger Zeit in Violett, dann in Purpur über und wenn fast alle Flüssigkeit verdampft ist, bleibt am Boden der Schale nur noch Zinnchlorid und Goldchlorid zurück; will man aber die Farbe rein erhalten, so mufs der Niederschlag in einem hohen Gefäfse so lange durch Dekantation gewaschen werden, bis das Waschwasser nicht mehr von salpetersaurem Silber getrübt wird.

Die 3 nachfolgenden Formeln geben zuverlässige Resultate, wenn man wie angegeben verfährt:

Zinn.	Salpetersäure.	Gold.	Wasser.	Farbe des Produkts.
10	3	1	»	schön blau
30	10	3	»	id.
30	10	3	60	violett.

Auf Anrathen des Hrn. Gay-Lussac versuchte ich, ob Gemische von verschiedenen Verhältnissen Zinnchlorür und Zinnchlorid nicht Blau in der Kälte geben würden. Es gelang mir, allein die Produkte waren in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr verschieden. 100 Theile des bei 100° getrockneten Präparats enthielten 10,0 chemisch gebundenen

Wassers, 32,8 Gold und 57,2 Zinnoxyd. Man wird bald sehen, dafs die andern Sorten Blau mehr als die doppelte Quantität Gold enthalten.

Es ist zur Darstellung der verschiedenen Nüançen gleichgültig, ob man die Flüssigkeiten mehr oder minder sauer macht. Ich wendete Flüssigkeiten an, welche so wenig als möglich sauer waren, säuerte die eine oder die andere oder auch beide zugleich, ja ich wendete sogar statt Wasser blos Chlorwasserstoffsäure an und bemerkte nie eine Veränderung des Farbentones; der einzige Unterschied besteht darin, dafs ein Ueberschufs an Säure die Bildung und Ablagerung des Niederschlages noch mehr verzögert, als Zinnchlorür und Chlornatrium, so dafs er wohl mehrere Monate schwebend bleiben kann, wenn man die Flüssigkeit nicht sieden läfst; da aber der Purpur, so lange er noch, sey es in Säure, sey es in Chlornatrium schwebend erhalten wird, noch nicht fertig gebildet ist, so kann man willkührlich, durch früheres oder späteres Sieden mehr oder minder verschiedene Nüançen erhalten, wie weinfarbiger, violetter Purpur, hell und dunkel Violett. Salpetersäure verhält sich ebenso, wenn man nicht etwa das Wasser wegläfst, erwärmt und das Gold auf die Weise zusetzt, wie ich es zur Darstellung des Blau angegeben habe.

Das Goldchlorid ist sehr wenig beständig, und das Gold scheint mir nur durch einen Ueberschufs von Säure aufgelöst erhalten zu seyn, ohne welchen es sich mit der Zeit abscheidet. Ich besitze eine Flasche mit Goldauflösung, welche so wenig als möglich Säure enthält und wovon in jedem C. Cent. = 2 Mllgrm. Metall ist. Es stand seit März 1830 im Schatten und enthält jetzt eine Menge kleiner sehr glänzender Flitterchen metallischen Goldes, die man zwar nicht beim Hindurchsehen gegen das Licht, wohl aber im reflektirtem Lichte sieht.

Ich erhielt ähnliche Flitterchen mit Zinnoxyd vermischt in einem besondern Falle, welchen ich hier anführen will. Wenn man Zinnchlorür mit so wenig als möglich Säure darstellt und dasselbe so lange sich selbst überläfst, bis es anfängt sich zu zersetzen, so scheidet sich kein Zinnoxyd ab, wie aus einer gewöhnlichen Auflösung, sondern die Flüssigkeit färbt sich blos strohgelb. Setzt man nun Goldchlorid zu, so entsteht zwar anfangs kein Niederschlag, aber nach einigen Tagen setzt sich metallisches Gold und Zinnoxyd ab. Es schien mir dies bemerkenswerth, denn Zinnchlorid gibt keinen Niederschlag, während die geringste Quantität hinzugefügten Zinnchlorürs sogleich Purpur bildet.

Es folge nun die Analyse von 7 verschiedenen Sorten Goldpurpur:

Nr.	Gold.	Zinn	Quant. des erhalt. Purpurs bei 100° getrock.	Geglüht.	Quantit. des Goldes.
1. rosenfarbig	100	50	141,5	130,2	75,46
2. purpurroth	—	75	201,8	184,7	81,13
3. karmois. Purp.	—	100	279,2	254,7	88,67
4. weinrother	—	100 + 250 Chlorid	503,7	421,0	99,55
5. violetter	—	250	498,2	443,5	100,00
6. dunkelvioletter	—	250 + Salpetersäure	522,6	460,3	100,00
7. Indigo-	—	1000	150,0	140,0	100,00

100 Theile bei 100° getrockneten Purpurs bestehen demnach aus:

Nro.	Wasser.	Gold.	Zinnoxyd.
1.	7,98	53,32	38,70
2.	8,47	40,20	51,33
3.	8,77	31,75	59,48
4.	16,41	19,76	63,83
5.	10,97	20,07	68,96
6.	11,92	19,13	68,95
7.	6,66	66,66	26,68

Mit gleichen Theilen eines sehr leicht schmelzbaren Flusses zusammengerieben geben Nr. 1, 2 und 3 in dicker Lage auf Glas oder Porzellan aufgetragen und eingebrannt Blau und Violett, in sehr dünner Lage Roth; Nr. 4, 5 und 6 in dicker oder schwacher Lage Rosa, Roth und Violettroth; Nr. 7 gibt stets Blau.

Von der Anwendung des Purpurs.

Zu Glas- oder Porzellanmalerei werden die Goldfarben mit dem Flufs blofs fein zusammengerieben, da sie beim Einbrennen im Muffelofen, dessen Hitze nicht bis zum Schmelzen des Goldes steigt, Zeit haben, sich gehörig mit dem Flusse zu vereinigen, da zur Schonung der zu brennenden Gefäfse die Hitze nur sehr almälig gesteigert werden darf.

Man hat beim Zusammenreiben mit Wasser oder ätherischen Oelen Staub zu vermeiden und die Oele müssen vor dem Einbrennen der Farbe sehr langsam verflüchtigt werden, damit keine Kohle gebildet werde, welche sonst den Flufs reduciren und eine Legierung von Gold und Blei veranlassen würde; das letztere oxydirt sich zwar wieder und der Flufs wird wieder durchsichtig, allein die Farbe ist verschwunden und das Gold hat sich zu kleinen Körnchen zusammenbegeben, welche manchmal mit unbewaffnetem Auge gesehen werden können.

Ist der angewendete Purpur unvollkommen, oder zu lange nach dessen Präcipitation ausgewaschen, so enthält derselbe zu viel Zinn; die Farbe ist dann nach dem Einbrennen milchig und stellt ein wahres Email dar. Was hier ein Nachtheil ist, wenn die Farbe zum Porzellanmalen bestimmt ist, gereicht ihr in der Aquarellmalerei zum Vortheile, denn der Farbenton wird hier um so wärmer und schimmernder, je zinnhaltiger der Purpur ist.

Jeder Gemengtheil einer Mischung von Goldpurpur und

Borax, Bleiglas oder gewöhnlichen Glase schmilzt wie wenn er allein geschmolzen würde. Der Borax schmilzt zuerst und hält den Purpur so lange suspendirt, bis auch das Gold schmilzt und sich zu kleinen Kügelchen am Boden des Tiegels zusammen begibt. Die Farbentöne, gehen in dem Grade die Hitze vermehrt wird, von Gelb zu Dunkelgelb und Blaugrün, Orangegelb, Orangeroth und zuletzt Purpurroth über. Alle diese Verschiedenheiten hängen von den mehr oder minder lebhaften und verlängerten Feuerung ab. In einem gut ziehenden Kapellenofen erhält man nur Gelb, Grün und Blau, während man in einem heftig ziehenden Windofen nach wenigstens 8stündiger Feuerung eine nach langsamem Erkalten ungefärbte oder leichtgelbe Glasmasse erhält, die man aber nur noch einmal zu erweichen braucht, um ihr eine schöne Purpur- oder violette Farbe zu ertheilen.

Beim Färben des Krystallglases schreckt man die einmal geschmolzene Masse in Wasser ab; sie ist dann topasgelb und enthält eine Menge kleiner Goldkörnchen. Diese Operation wird 4mal, in manchen Fällen selbst 5 — 6mal wiederholt, wonach denn gewöhnlich die Masse schön dunkel purpurfarbig ist und keine Goldstäubchen mehr erkennen läfst.

Der Verlauf der Sache ist folgender: Das beim ersten Schmelzen in der Masse in kleinen Körnchen zertheilte Gold verflüchtigt sich in der Hitze des Glasofens und der Dampf färbt das Glas gelb; bei den folgenden Schmelzungen vermehrt sich die Menge des Dampfs und ertheilt endlich der Masse die Purpurfarbe. Ich bin hiervon so fest überzeugt, dafs ich es für vortheilhafter halte, statt des Purpurs zum Glasfärben blos reines Gold zu nehmen, weil man reinere und durchsichtigere Massen erhält, die man durch Zusatz von etwas Chlorsilber oder phosphorsaurem Kalk in Karmin oder Karmoisin verändern kann. In der That färbt Herr

Donault-Wieland seine Rubinmassen nur mit Chlorgold.

Man wundert sich allgemein darüber, daſs die mit Gold gefärbten Glasmassen ihre Farbe so leicht verlieren und wieder erhalten; wie auch, daſs man bis jetzt noch keine bestimmte Vorschriften hierüber hat geben können. Da ich alles auf die Operationen Bezügliche genau studirt habe, will ich einige allgemeine Thatsachen anführen. Wenn eine Glasmasse mit Golddampf gesättigt ist, so erscheint sie undurchsichtig und meistens gelb; sie kann dann keine andere Farbe mehr bekommen, sondern muſs vorher mit einer neuen Quantität ungefärbten Krystallglases innig zusammengeschmolzen werden; sie ist alsdann durchscheinend und gibt, zu dünnen Blättern verarbeitet, Blau und sehr feuriges Violett; noch weniger gesättigt besitzt die Masse eine Topasfarbe oder ist, wenn man sie einem heftigen lange anhaltenden Feuer aussetzte und langsam erkalten lieſs, ungefärbt; läſst man sie nun erweichen, so nimmt die ungefärbte Masse das feurigste Weinroth und die gelbe ein schönes Karminroth an. Erhitzt man ein Stück der farblosen Glasmasse blos bis zum Erweichen, so wird dasselbe roth; läſst man es einige Zeit im ruhigen Fluſs und läſst es nochmals langsam erkalten, so wird es sich von neuem entfärben, aber beim Erweichen violettroth werden. Wiederholt man die Operation, so wird es violett, blau und entfärbt sich endlich ganz, um beim Erweichen gar keine Farbe mehr anzunehmen, wenn man nicht wieder von vorn anfängt, um das Gold von neuem zu verflüchtigen und in der Masse zu vertheilen.

Ich erkläre mir dies auf die Weise, daſs das Gold beim langsamen Erkalten mit dem Glas zusammenhängend bleibt, während beim schnellen Erkalten das Gold, welches sich mehr ausgedehnt hatte als das Glas, sich nach dem Festwerden des letzteren noch weiter zusammenzieht. Man sieht ein

ähnliches Verhalten deutlicher bei den Thon-Medaillons, welche in Glasmasse eingeschmolzen Metallansehen, manchmal dem mattgesottenen Silber ähnlich, bekommen. Man könnte auch annehmen, dafs die kleinsten Theilchen des Goldes in verschiedenen Fällen andere Formen annehmen; allein dies scheint mir in beiden Voraussetzungen gewifs zu seyn, dafs sich das Gold immer mehr und mehr zusammenbegibt und endlich auf den Boden der Masse sinkt. — Die Verschiedenheit der Farbentöne scheint mir einzig von der Intensität und Dauer der gegebenen Hitze abzuhängen.

Ueber die Verbindung einiger Bleihaloide mit Bleioxyd

von

Rudolph Brandes.

Caventou bemerkt in einer Abhandlung im Journal de Chim. med. VII 232, dafs das Jodblei in Wasser auflöslich sey und aus der heifsen Auflösung beim Erkalten in glänzenden goldgelben Blättchen sich ausscheide. Die Auflöslichkeit und Krystallisirbarkeit des Jodbleies wird in Caventou's Abhandlung als ein besonderes Resultat hervorgehoben. Lassaigne führt in demselben Journale S. 363 dagegen an, dafs er schon in seinem Abrégé elementaire de Chimie, 1829 S. 513, angeführt habe, dafs das Jodblei in Wasser etwas löslich sey.

Schon in Berzelius Lehrbuche, 1826 III Th. 831, und in Gmelins Handbuche der Chemie findet man die Löslichkeit und Krystallisirbarkeit des Jodbleies angeführt. Auch Walchner hat dieses Verhalten beobachtet (Siehe

Geigers Handb. I Th. 3 Aufl. 461), so wie ich dieses selbst bei früheren Versuchen fand (Archiv XXXIII 258).

Lassaigne hat übrigens auch die Löslichkeits-Verhältnisse des Jodbleies in Wasser bestimmt. Sie sind folgende: bei 20° C. $^{17}/_{10000}$, bei 27° C. $^{20}/_{10000}$, bei 100° C. $^{39}/_{10000}$. Für die höheren Temp. habe ich gleichlautende Resultate erhalten, nämlich: für 100° C. $^{40}/_{10000}$, für 85° C. $^{35,69}/_{10000}$.

Caventou beobachtete ferner bei seinen Versuchen, daſs beim Kochen von Jodkalium in Wasser ein merklicher Geruch nach Jod sich entwickle, und das Jodblei nicht vollständig sich auflöse, sondern einen weiſslichen Rückstand hinterlasse, den Caventou für ein basisches Jodür hielt.

Aus Versuchen, welche O. Henry mit dem Jodblei anstellte, ergab sich, daſs wenn man eine Auflösung von Jodkalium mit einer hinreichenden Quantität von Bleizucker vermischt, ein Zeitpunkt eintrete, wo der Niederschlag nicht mehr pulverig erscheine, sondern glänzende goldgelbe Blättchen bilde. Für eine Bedingung dieser Krystallisation hält Henry, daſs die Flüssigkeit etwas Essigsäure enthalten müsse.

Daſs das Jodblei zur Bedingung seiner Krystallisation nicht unter allen Umständen die Gegenwart von etwas Essigsäure bedürfe, davon kann man sich überzeugen, wenn man pulveriges Jodblei mit Wasser kocht und filtrirt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich der Theil des Jodbleis, welcher in derselben bei der herabgesunkenen Temperatur nicht mehr löslich ist, allzeit in blättrigen Krystallen aus.

Es gewährt einen angenehmen Anblick, wenn man eine groſse Menge krystallisirtes Jodblei, 500 bis 1000 Gran, in einem weiſsen Glascylinder mit Wasser umschüttelt und nun den Lichtstrahlen aussetzt. Die ganze Flüssigkeit erscheint wie glänzende Diamantwellen, und viele Krystalle reflektiren das Licht zugleich mit Regenbogenfarben.

Sowohl das krystallisirte als das pulverige gefällte Jodblei hat Henry analysirt und beide, wie zu erwarten war, wesentlich gleich zusammengesetzt gefunden. Auf 2 Atome Jod kommt 1 Atom Blei. Henry beobachtete ferner, dafs wenn eine Flüssigkeit, die nur eine geringe Menge Jodkalium enthalte, mit einem Ueberschusse von Blei versetzt werde, nach 12 bis 18 Stunden ein reichlicher Niederschlag erfolge, welcher aus blafsgelben glänzenden Blättchen bestehe, die eine gröfsere Menge Blei enthalten, weshalb dieser Niederschlag für ein Gemenge mit einem basischen Jodür zu halten sey (Journ. de Pharmac. XVII 267).

Ich liefs krystallisirtes Jodblei mit Wasser kochen. Die heifs abfiltrirte Flüssigkeit wurde verkorkt und dem Erkalten überlassen, darauf die ausgeschiedenen Krystalle mit der überstehenden Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und noch etwas Wasser zur Ersetzung des verdunsteten hinzugefügt. Die ausgeschiedenen Krystalle lösten sich *völlig* wieder auf, ohne irgend einen unlöslichen Rückstand zu zeigen.

Einige hundert Gran frischgefälltes pulveriges Jodblei wurden mit vielem Wasser öfters, gegen zwölfmal, ausgekocht. Als das Jodblei bis auf ohngefähr 10 Gran Rückstand sich aufgelöst hatte, besafs dieser noch sein ursprüngliches Ansehen. Als dieser Rückstand endlich durch fortgesetztes Auskochen mit Wasser bis auf ohngefähr ½ Gran sich aufgelöst hatte, wirkte das Wasser nicht mehr darauf. Er zeigte eine hellere Farbe, wurde aber durch Salpetersäure wieder intensiv gelb wie Jodblei.

In einer Temp. von 130° C. wird das krystallisirte goldgelbe Jodblei nach und nach in seiner Farbe verändert, erst dunkler, dann röthlich, zuletzt ziegelroth. Nach Erkalten nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an, ohne an Gewicht verloren zu haben.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre über der Spirituslampe

zeigt das Jodblei erst eine orangerothe Farbe, die sich schnell zu ziegelroth verdunkelt; beim stärkern Erhitzen wird es bräunlich schwarz, mit einem Stiche ins Rothbraune, fast wie Rothgültigerz, kommt in dünnen Fluſs, wird dabei durchscheinend rothbraun, entwickelt Dämpfe, die ein an die Röhre gehaltenes Stärkmehlpapier dunkel violettblau färben. Beim Erkalten wird das flüssige Jodblei schnell wieder fest und erscheint endlich citronengelb. An den Wänden des Röhrchens findet man einen geringen bräunlichen Anflug, welcher von Alkohol mit bräunlicher Farbe aufgelöst wird, eben so als wenn derselbe auf freies Jod wirkt. Die citronengelbe Masse im Röhrchen löst sich durch wiederholtes Auskochen mit Wasser bis auf einen geringen Rückstand von Bleioxyd auf, welcher von Salpetersäure bis auf eine geringe Spur von gelbem Jodür aufgenommen wird.

Um über die Zusammensetzung des aus Wasser krystallisirten Jodbleies mich zu überzeugen, nahm ich eine Analyse desselben vor. Ueber 1,508 Grammen der Substanz, die in einer Glaskugel sich befanden, wurde ein zuvor über Chlorcalcium geleiteter Strom von Chlorgas geleitet, während die Kugel erhitzt wurde. Nach Austreibung von allem Jod wurden 0,91 Grm. Chlorblei erhalten. 100 Jodblei würden sonach 60,345 Chlorblei liefern, die 44,979 Blei anzeigen. Die Zusammensetzung des krystallisirten Jodbleis ist sonach, wie sie auch Henry fand:

	Versuch.		Theorie.	
Blei	44,979	Pb	1294,498	45,061
Jod	55,021	Ï	1578,290	54,939
	100		2872,788	100

Jodblei-Bleioxyd.

Wenn eine Auflösung von Jodkalium mit basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) gefällt wird, so erhält man einen

Niederschlag, welcher nicht die schöne pomeranzengelbe Farbe des Jodbleies besitzt. Er ist hellgelblich, ins Schwefelgelbe. Vom Jodblei unterscheidet er sich sogleich durch sein Verhalten gegen Wasser; er ist darin unauflöslich und es scheiden sich aus der heifs abfiltrirten Flüssigkeit, wenn man den Niederschlag mit Wasser kocht, beim Erkalten keine Krystalle ab, wie dieses doch beim Jodblei der Fall ist. Die Entstehung dieses Niederschlages machte es wahrscheinlich, dafs er eine Verbindung von Jodblei mit Bleioxyd sey. 3,697 Grammen des Niederschlages wurden durch Chlorgas auf die vorhin angeführte Weise analysirt. Es entstanden 2,980 Grammen Chlorblei; diese würden in der Jodverbindung 60,134 Procent Blei anzeigen. Eine Verbindung von 1 Atom Jodblei mit 1 At. Bleioxyd ist zusammengesetzt aus:

I	1578,290	36,986	67,329
Pb	1294,498	30,333	
Pb	1294,498	30,333	32,681
O	100,000	2,348	
	4267,286	100	100

Dieselbige Verbindung entsteht auch unter folgenden Umständen. Wenn Jodkaliumlösung mit einem starken Ueberschusse von Bleizucker zersetzt wird, und alles einige Zeit in Berührung bleibt, so wird der anfänglich entstandene orangefarbene Niederschlag nach und nach heller, bis er die Farbe des Jodblei-Bleioxydes erhalten hat.

Kocht man den Niederschlag mit vielem Wasser aus, so scheiden sich aus der heifs abfiltrirten Flüssigkeit nach Erkalten keine Krystalle ab. Bestände der Niederschlag noch aus einfachem Jodblei, so hätte er sich in vielem Wasser nach und nach völlig auflösen, und wenn er nur einen Theil Jodblei noch eingemengt enthalten hätte, so hätte dieses von kochendem Wasser aufgenommen werden müssen und würde

beim Erkalten auskrystallisirt seyn In einem Versuche aber verloren 3,00 Grammen des Niederschlages durch Auskochen mit Wasser nur 0,30 Grm., und in einem andern Versuche verloren 8,90 Grm. nur 0,50 Grm. an Gewicht und nahmen dann durch ferneres Auskochen nichts mehr ab.

Wenn unter den eben bemerkten Umständen sich Jod blei-Bleioxyd bildet, so mufs das anfänglich niederfallende Jodblei aus dem Ueberschusse des Bleizuckers Jodblei aufnehmen, und in der Flüssigkeit freie Essigsäure vorhanden seyn. Dieses ist auch der Fall. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab durch Destillation ein saures Destillat, welches mit kohlensaurem Kali neutralisirt und verdunstet wurde. Aus dem Rückstande zog Alkohol ein Salz aus, welches hygroskopisch war und durch Schwefelsäure essigsaure Dämpfe entwickelte.

Nach den bemerkten Resultaten scheint es, dafs das einfache Jodblei, wenn es mit einer Bleizuckerlösung in Berührung kommt, derselben Bleioxyd entziehe und in Jodblei-Bleioxyd umgewandelt werde. Folgende Versuche zeigen, dafs dieses der Fall ist.

5,50 Grammen Jodblei blieben mit einer Bleizuckerauflösung unter öfterem Umschütteln mehre Tage in Berührung. Das Jodblei hatte seine dunkle Farbe nach und nach verloren und erschien mehr schwefelgelb; sein Gewicht im wasserleeren Zustande betrug jetzt 8,10 Grm. In einem zweiten Versuche lieferten 3,80 Grm. Jodblei 5,639 Grm. der schwefelgelben Doppelverbindung. Dieses würde folgende Zusammensetzung angeben:

	I.	II.
Jodblei	67,901	67,299
Bleioxyd	32,099	32,801
	100	100

Bei einer Analyse durch Chlorgas lieferten 1,465 Grm.

der Verbindung 1,151 Chlorblei, = 78,566 Procent. Dieses gibt für die Zusammensetzung:

Jodblei	68,565
Bleioxyd	31,435
	100

Es ist auffallend, dafs das Jodblei dem Bleizucker Bleioxyd entzieht, und diese Verbindung bestehen bleibt, ohngeachtet der in der Flüssigkeit vorhandenen freien Essigsäure. Wenn man Jodblei-Bleioxyd in Wasser verbreitet und Essigsäure zusetzt, so wird das Oxyd von dieser sogleich aufgelöst und es bleibt einfach Jodblei zurück. Eben diese Zersetzung geschieht, wenn man Jodblei durch Einwirkung von Bleizucker-Auflösung in Jodblei-Bleioxyd verwandelt, und aufser der dem abgeschiedenen Bleioxyde äquivalenten Essigsäure, der Bleizuckerlösung freie Essigsäure zusetzt.

Wenn man die Lösurg des Jodkaliums in die Bleizuckerlösung giefst, und auch damit fortfährt, bis erstere in Ueberschufs vorhanden ist, so erhält man einen Niederschlag von Jodblei; der beim wiederholten Auskochen mit Wasser meistens eine geringe Menge eines hellgelben Pulvers hinterläfst, wie bereits oben bemerkt wurde. Wahrscheinlich entsteht dieses im Anfange des Niederschlagens, wo noch Bleizucker im Ueberschufs gegen das Jodkalium vorhanden ist, und wird nachher durch letztes nicht zersetzt. Durch eine mehrtägige Berührung von Jodblei-Bleioxyd mit Jodkaliumlösung erfährt ersteres keine Veränderung. Von der bei einem Ueberschusse von Jodkalium erhaltenen in Wasser unlöslichen Verbindung wurden 1,625 Grm. mit Schwefelsäure übergossen. Es entwickelte sich keine Essigsäure, und durch Eintrocknen und Glühen des Rückstandes wurden 1,425 Grammen schwefelsaures Bleioxyd erhalten, = 64,481 Procent Bleioxyd. Dieses würde geben:

Jodblei	67,759
Bleioxyd	32,241
	100

Diese Versuche zeigen sonach, dafs es eine Verbindung von Jodblei mit Bleioxyd gibt, die direkt entsteht durch Vermischen von Jodkaliumlösung mit Bleiessig, die sich aber auch bildet, wenn Jodkaliumlösung mit einem Ueberschusse von Bleizuckerlösung vermischt wird, wo in dem Niederschlage von einfachem Jodblei auch Jodblei-Bleioxyd enthalten ist, welches beim wiederholten Auskochen des Niederschlages mit vielem Wasser zuletzt ungelöst zurückbleibt.

Zur Darstellung des Jodbleies dürfte es am angemessensten seyn, einen Ueberschufs von Bleizucker zu vermeiden, und beide Auflösungen, die des Jodkaliums und die des Bleizuckers rasch mit einander zu vermischen. Wenn, wie es hin und wieder geschieht, das einfache Jodblei als Arzneimittel angewendet wird, so dürfte es zur Darstellung eines reinen Präparates am besten seyn, dasselbe durch Auflösen und Auskrystallisiren zu reinigen, wobei man die von dem Auskrystallisirten abgegossene Flüssigkeit wieder auf den noch ungelösten Theil giefst, kocht, abgiefst u. s. f., bis von dem Rückstand nichts mehr sich auflöst.

Chlorblei-Bleioxyd.

Der Umstand, dafs das Jodblei auf eine Bleizuckerlösung zersetzend wirkt und die Bildung von Jodblei-Bleioxyd veranlafst, bewog mich, bei der grofsen Analogie zwischen Chlor und Brom zu versuchen, ob auch auf einem ähnlichen Wege die bereits bekannte Verbindung von Chlorblei mit Bleioxyd entstehen könne.

Krystallisirtes gepulvertes Chlorblei wurde mit einer Bleizuckerlösung einige Tage in Berührung gelassen. Die davon

abfiltrirte Flüssigkeit gab nun durch Destillation ein sauer reagirendes Destillat, welches mit kohlensaurem Kali neutralisirt und verdampft wurde. Alkohol zog aus dem Rückstande ein Salz, welches sich als essigsaures Kali verhielt.

Wenn das Chlorblei durch die Einwirkung des Bleizukkers sich nicht verändert hatte, so mufste ein bestimmtes Gewicht desselben durch Erhitzen im Chlorgase sich auch nicht verändern. 2,012 Grm. der bei 130 — 140° C. getrockneten Chlorverbindung gaben durch Erhitzen in einem Strome trockenen Chlorgases 2,288 Grm. Chlorbei, also 110,735 p. C. Diese Menge Chlorblei enthält 82,519 Blei. Die eine Hälfte dieses Bleigehaltes gehört dem Chloride, die andere dem Oxyde an, und es ist also auch auf diesem Wege Chlorblei-Bleioxyd entstanden, Es enthält nach dem Versuche

Chlorblei	55,367
Bleioxyd	44,446
	100

Cl	442,650	13,862	55,198
Pb	1294,498	41,336	
Pb	1294,498	41,836	44,812
O	100,000	3,476	
	3131,646	100	100

Das Chlorblei-Bleioxyd erscheint als ein weifses Pulver, welches bei mäfsiger Wärme getrocknet 2 bis 2,5 Proc. an Wasser enthalten kann, die es erst bei stärkerem Erhitzen verliert. Beim Erhitzen in einer Glasröhre wird es erst gelblich weifs, dann hellgelb, kommt in Flufs, erscheint dann dunkelgelb, gibt hierauf dicke weifse Dämpfe aus, die sich zum Theil zu einem weifsen Beschlage im obern Theile der Röhre verdichten. Der geschmolzene Rückstand wird nach dem Erkalten wieder ziemlich weifs.

Bei der Darstellung dieser Verbindung auf oben genanntem Wege ist es nöthig, die Bleizuckerlösung ziemlich koncentrirt anzuwenden, da ein nicht unbeträchtlicher Theil von Chlorblei aufgelöst wird. Bei Anwendung einer nicht sehr koncentrirten Bleizuckerauflösung gaben z. B. 3,3 Grammen Chlorblei 4,95 Grm. Chlorblei-Bleioxyd, statt daſs über 5,7 Grm. hätten resultiren müssen, und bei einer noch weniger koncentrirten Auflösung wurden erhalten von 9,6 Grammen Chlorblei 9,4 Grm. Chlorblei-Bleioxyd, statt daſs man etwas über 17,0 Grm. hätte bekommen müssen.

Die Verbindung des Chlorbleies mit dem Bleioxyde findet auch Statt, wenn man Krystalle von Chlorblei in die Bleizuckerlösung bringt. Sie werden in Chlorblei-Bleioxyd verwandelt, ohne ihre Form merklich geändert zu haben. Getrocknet erscheinen sie nun völlig undurchsichtig und lösen sich beim Kochen in Wasser nicht auf.

Bromblei-Bleioxyd.

Diese Verbindung ist schon von Balard beschrieben worden, indessen war sie auf eine andere Weise dargestellt. Es kam mir darauf an zu versuchen, ob das Bromblei eine analoge Wirkung auf den Bleizucker ausübe, als ich beim Chlorblei und Jodblei gefunden hatte. Dieses ist der Fall. Wird Bromblei mit einer Bleizuckerlösung einige Tage unter Umschütteln in Berührung gelassen, so gibt die von dem Bodensatze abfiltrirte Flüssigkeit durch Destillation freie Essigsäure. Der Bodensatz stellt ein weiſsliches, wenig ins Gelbliche sich neigendes Pulver dar. 2,402 Grammen dieser von allem Wasser befreiten Bromverbindung gaben durch Erhitzen in einem Strome trockenen Chlorgases 2,270 Grm. Chlorblei also 94,921 Procent, die 70,714 Blei enthalten. Die Hälfte dieses Bleies mit Sauerstoff verbunden gibt 38,099

Bleioxyd. Die Zusammensetzung des Bromblei-Bleioxydes ist also nach dem Versuche:

Bromblei	61,901
Bleioxyd	38,099
	100

Br	978,300	26,678	61,976
Pb	1294,498	35,298	
Pb	1294,498	35,298	38,014
O	100,000	2,726	
	3667,296	100	100

In gelinder Wärme getrocknet erscheint das Bromblei-Bleioxyd ziemlich weifs, wenig ins Gelblichweifse, wenn es alles Wasser verloren hat, bei 130 — 140° C., mehr gelblich. Beim Erhitzen in einer Glasröhre wird es nach und nach citronengelb, dann röther, fast wie rothes Rauschgelb, hierauf braunroth, kommt in Flufs und gibt dicke weifse Dämpfe aus. Nach dem Erkalten stellt das Nichtgeschmolzene ein hellgelblich weifses Pulver dar, das Geschmolzene aber eine perlmutterglänzende durchscheinende weifse, wenig ins Gelbliche fallende Masse.

Organisch - chemische Untersuchungen

von

J. Dumas.

Fortsetzung von Band IX Seite 65 dieser Annalen.
(Annales de Chim. et de Phys. T. LIV p. 225.)

Die Chlorkohlensäure (Phosgen), welche eben so gut als das Chlorür des Kohlenoxyds betrachtet werden kann, besitzt eine so einfache und merkwürdige Zusammensetzung, daſs, wenn es allen Reaktionen entspräche, die man mit Recht davon erwarten könnte, man dahin gelangen würde, die merkwürdigsten Zusammensetzungen der organischen Chemie wieder hervorzubringen,

Es ist unnöthig auf die Vermuthungen näher einzugehen, welche vielleicht weit von der Wahrheit entfernt sind, obgleich sie so viel Wahrscheinlichkeit darbieten, um mich zu der Fortsetzung der Versuche zu veranlassen, deren erste Resultate ich jetzt mittheilen will.

Wir hatten, Hr. Boullay und ich, einst angenommen, daſs der wasserfreie Zucker als ein wahrer Aether, als ein kohlensaurer Aether betrachtet werden könne. Zu dieser Zeit existirte in der Wissenschaft weder die Isomerie noch die Folgerungen, die sich daran angeschlossen haben. Seitdem diese schöne Entdeckung vollkommen sich bestätigt hat, kann man wohl fragen, ob der Zucker nicht anstatt kohlensauren Aether vielmehr nur eine mit diesem isomerische Verbindung darstellt.

Ich habe den Zucker verschiedenen Versuchen unterworfen, in der Absicht diese Frage zu beantworten; aber da sie nur ungewisse oder negative Resultate gaben, so haben mich diese Versuche im Zweifel gelassen. Ich habe darauf Mittel

gesucht, um den kohlensauren Aether selbst darzustellen. Darnach, hoffte ich, auf irgend eine Art zu der Lösung dieses Problems zu gelangen; der Aether mufste entweder die Eigenschaften des Zuckers oder ihm eigenthümliche besitzen: in beiden Fällen war die Frage entschieden.

Unter verschiedenen Mitteln, die sich mir darboten, war das direkteste und sicherste, den Alkohol der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds zu unterwerfen. In der That, wenn diese Chlorverbindung wie das Chlorbenzoyl sich verhält, wenn die Hälfte des in dem Alkohol vorausgesetzten Wassers zerlegt wird, indem sich Hydrochlorsäure bildet, so sind die übrigbleibenden Elemente genau in den Verhältnissen zugegen, um einen kohlensauren Aether bilden zu können; er würde freilich nur halb so viel Kohlensäure enthalten als der Zucker, aber seine Eigenschaften würden zu merkwürdigen Annäherungen und Vergleichungen führen können.

John Davy, welchem man die Entdeckung des Chlorkohlenoxyds verdankt, sagt in Beziehung auf sein Verhalten zu Alkohol nur, dafs es darin löslich ist, ohne einer besondern gegenseitigen Wirkung zu erwähnen. Ohne mich durch diese Angabe einnehmen zu lassen, habe ich selbst die gegenseitigen Beziehungen beider Körper erforschen wollen.

Chlorkohlenoxydäther. Nachdem ich etwa 15 Lit. Chlorkohlenoxydgas dargestellt hatte, brachte ich in den Ballon, der es enthielt, 30 Grm. absoluten Alkohol. Der Alkohol erwärmte sich beinahe augenblicklich und sehr stark und nahm eine Ambrafarbe an. Der Ballon wurde umgeschüttelt und sobald die Wirkung beendigt war, liefs ich, um das verschwundene Gas zu ersetzen, Luft hinzu. Nach Verlauf einer Viertelstunde gofs ich die Flüssigkeit aus dem Ballon und setzte ihr ein beinahe gleiches Volum Wasser zu. Augenblicklich bildeten sich zwei Schichten, die eine schwer und von ölartigem Ansehen, besafs eine grofse Aehnlichkeit

mit Oxaläther; die andere leichtere, war wässrig und mit salzsaurem Gase stark angeschwängert.

Die ölige Flüssigkeit mit einer Saugröhre von der andern getrennt und durch Rektifikation über Chlorcalcium und Bleioxyd gereinigt, besafs alle Eigenschaften eines wahren Aethers, so dafs meine Vermuthung bestätigt zu seyn schien. Aber dieser Aether enthielt unzweifelhaft Chlor; er brannte mit grüner Flamme und brachte darauf in salpetersaurem Silberoxyde einen häufigen Niederschlag hervor; mithin war das Chlor, obwohl theilweise in Salzsäure verwandelt, zum andern Theil in die neue Verbindung mit übergegangen.

Eine genaue und vollständige Analyse wurde nun nöthig, um die Natur dieses neuen Körpers, welche bis jetzt ganz problematisch war, ins Licht zu stellen. Sie wurde auf gewöhnliche Weise gemacht, indem man für jeden Versuch für sich bereitete Substanz anwendete.

Es folgen nun die verschiedenen Analysen, welche übrigens keine besondere Schwierigkeiten dargeboten haben.

I. 0,469 Substanz lieferten 0,584 Kohlensäure und 0,216 Wasser.

II. 0,576 Substanz gaben 0,717 geschmolzenes Chlorsilber. Der Aether war durch glühenden Kalk zersetzt worden. In diesem Versuche blieb der Kalk beinahe weifs, der Absatz von Kohle reichte kaum hin, um einige Stücke davon grau zu färben; es entwickelte sich hierbei eine reichliche Menge eines brennbaren Gases. Der Kalk wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpeters. Silber niedergeschlagen.

0,386 desselben Aethers lieferten ferner 0,478 Kohlensäure und 0,176 Wasser.

III. 0,533 Aether, welcher mit Sorgfalt dargestellt und über gebranntem Kalk im Wasserbade rektificirt worden war, gab 0,231 Wasser und 0,667 Kohlensäure.

Auf 100 Theile geben diese Versuche:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	34,4	34,2	34,2
Wasserstoff	5,1	5,0	4,8
Chlor	—	30,7	—
Sauerstoff	—	30,1	—

Diese Resultate stimmen mit folgender Formel überein:

Cl_2	=	442,6	32,4
O_4	=	400,0	29,4
C_6	=	459,1	33,6
H_{10}	=	62,5	4,6
		1364,2	100

Man wird keinen Anstand finden, dieser Formel folgenden Ausdruck zu geben: $C_4\ O_3\ Cl_2 + C_8\ H_8 + H_2\ O$; darnach wäre dieser Körper ein wahrer zusammengesetzter Aether einer ganz neuen und merkwürdigen Art.

In der That ist in diesem Aether die Säure weder Kohlensäure noch Chlorkohlenoxyd, sondern eine Verbindung, welche zwischen beiden in der Mitte liegt. In dem Chlorkohlenoxyd ist die Hälfte des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs durch Chlor ersetzt, in diesem wird nur der vierte Theil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten.

Die Vermuthung, welche mich zur Anstellung dieses Versuches veranlafst hat, ist mithin nur mit halbem Erfolge gekrönt worden. Neue Hülfsmittel erlauben mir vielleicht, die Aufeinanderwirkung vollständig aufzuklären, welche bis jetzt schon so gut in den Sinn pafst, den die Theorie andeutet.

Wie dem auch seyn mag, der neue Aether enthält eine neue Säure, welche ebenfalls den Namen Chlorkohlensäure tragen mufs, denn sie enthält Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff in solchen Verhältnissen, dafs wenn das Chlor durch Sauerstoff ersetzt wird, man Kohlensäure haben würde.

Es ist schwer, einen Körper dieser Art so zu bezeichnen, dafs sein Name etwas ausdrückt. Wenn man sich an die Beziehung zu ihrer unmittelbaren Zusammensetzung hält, so würde man das von Davy entdeckte Gas Kohlenoxydchlorür und den neuen Körper Oxalsäurechlorür nennen können, aber diese Namen lassen sich nur schwer zur Bildung von Verbindungen benutzen und drücken eine Idee aus, die wahrscheinlich wenig begründet ist. Ich kann in beiden Körpern nichts anderes sehen als Kohlensäure, in welcher sich der Sauerstoff bald zur Hälfte, bald zum vierten Theil durch entsprechende Mengen von Chlor ersetzen läfst. So können die Namen Chlorkohlenoxydsäure und Oxydchlorkohlensäure ein treues Bild ihrer Verbindungen geben, indem sie das Vorherrschen des Chlors oder des Sauerstoffs ausdrücken, von welchem ausgehend man sie benannt hat. *)

Nichts ist übrigens einfacher als die Wirkung, welche den neuen Aether hervorbringt. 4 Vol. Chlorkohlenoxydgas

*) Wenn man die Natur einer Verbindung erforschen will, so ist der gewöhnliche Weg der, dafs man ihr Verhalten zu andern prüft, deren Natur bekannt ist; hat man eine Verbindung vor sich, in welcher man eine Säure vermuthet, so ist man gezwungen, sie darzustellen, sie mit Basen zu verbinden etc., ehe man diese Vermuthung für Gewifsheit hält. Auffallenderweise entfernt sich Herr Dumas in dieser Abhandlung gänzlich von den Principien, die jeder Untersuchung zu Grunde liegen müssen; er schreibt dem Chlorkohlenoxyd die Eigenschaften einer Säure zu, während keine einzige Verbindung desselben mit einer Basis bekannt ist; die Eigenschaft, Lakmus zu röthen und sich mit Ammoniak zu verbinden, gehört den meisten Chloriden an; so nimmt er ferner in dem neuen Aether eine neue Säure an, ohne einen andern Grund als die willkührliche Meinung, die er durch eine wahrscheinlich-hypothetische Formel ausdrückt, für sich zu haben. Dies sind Grundsätze, die nicht ein Versuch, sondern schon der Schatten eines Versuches vernichtet; sie als Wahrheit gelten zu lassen, ehe nicht neue Beweise dafür beigebracht werden, hiefse die Willkühr zum Gesetz erheben. J. L.

wirken auf 4 Vol. Alkohol, zerlegen die Hälfte seines Wassers und bilden zu gleicher Zeit 4 Vol. Chlorwasserstoffsäure und den neuen Aether. Man übersieht diese Wirkung leicht in der folgenden Formel:

$$Cl_4\ C_2\ O_2 + H_{12}\ C_4\ O_2 = Cl_2\ H_2 + Cl_2\ C_2\ O_3,\ H_8\ C_4,\ H_2\ O.$$

Dieser Aether ist sehr flüssig, farblos, ohne Wirkung auf Lakmus. Er kocht bei 94° bei 0,773^m. Sein spec. Gewicht ist = 1,133 bei 15° C.; er brennt mit grüner Flamme. Sein Geruch mit viel Luft gemengt ist nicht unangenehm, aber die Aetherdämpfe selbst sind erstickend und reizen die Augen zu heftigen Thränen. Das spec. Gewicht des Dampfes wurde nach dem von mir beschriebenen Verfahren bestimmt; es fand sich zu 3,82. Das Folgende ist das Detail dieses Versuches;

Ueberschufs des Gewichtes des mit dem Dampfe gefüllten Ballons über den mit Luft	0,267
Temperatur der Luft	14° C.
Barometer	0,773^m
Temperatur des Dampfes	133° C.
Rauminhalt des Ballons	160 Kub. Cent.
Mit dem Dampfe gemischte Luft	21 — —
Temperatur dieser über Wasser gemessenen Luft	10° C.
Gewicht eines Liters Dampf	4,967
Spec. Gewicht desselben	3,823

Von der vorstehenden Analyse ausgehend würde man für das spec. Gewicht haben müssen:

6 C	=	5,059
10 H	=	0,688
4 O	=	4,410
2 Chlor	=	4,880
		15,037 : 4 = 3,759

Dies stimmt sowohl mit dem Versuche als mit dem Raume überein, den die andern Aetherarten einnehmen, wenn sie sich in Dampf verwandeln.

Mit heißem Wasser zusammengebracht, wird das Wasser sehr sauer; wahrscheinlich entsteht hier eine ähnliche Zersetzung, wie man sie bei andern Aetherarten bemerkt; ich habe mir vorgenommen, sie noch genauer zu untersuchen.

Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn auf. Die Flüssigkeit entwickelt häufige Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, besonders bei Anwendung einer gelinden Wärme. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so schwärzt sich das Gemenge und liefert eine Menge brennbares Gas.

Die Darstellung des Chlorkohlenoxyds und die des Aethers, welcher davon gebildet wird, schienen mir Aufmerksamkeit genug zu verdienen, um einige Erfahrungen nicht überflüssig zu machen, welche ihre Bereitung erleichtern wird. Ich habe zuvörderst einen wesentlichen Punkt bestätigt: daſs nämlich das Sonnenlicht dazu nicht wesentlich ist und daſs mit einem Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd angefüllte Ballons bei gewöhnlichem Tageslichte, unter Bildung von Chlorkohlenoxyd sich vollkommen entfärben.

Dies lieſs sich voraussehen, da man weiſs, wie rasch das Sonnenlicht auf dieses Gasgemenge wirkt, indem schon in 10 Minuten die Verbindung auch in den gröſsten Ballons vor sich geht.

Ich habe sodann eine Einrichtung zu treffen gesucht, um die Ballons leichter als bisher austrocknen zu können. Es war hierbei die Anwendung von Harzkitten zu vermeiden, die an den Weingeist leicht Bestandtheile abgeben konnten, von denen man sich in ähnlichen Untersuchungen nur schwer wieder entledigen kann. Durch Anwendung von Kautschuck ist mir dies über alle Erwartung gelungen. Ich nehme einen vollkommen trockenen Ballon und einen Hahn, an welchem

der Hals einer Kautschuckflache durch Bindfaden befestigt ist; der offene Bauch der letzteren wird auf den Hals des Ballons angepafst, auf welchen man ihn fest andrückt. Vermittelst eines Bleiringes, der genau auf die Oeffnung des Ballons pafst und das Ende des Hahns durchläfst, wird das Kautschuck gehalten und an dem Zusammensinken durch den äufseren Druck gehindert, wenn man den Ballon auspumpt.

Nichts ist alsdann leichter als das Aufsetzen und Abnehmen dieser Vorrichtung, wenn man die Gefäfse austrocknen oder reinigen will. Man ist hierbei vor dem Einflusse des Kittes geschützt, der entweder harziger Natur ist oder Feuchtigkeit zurückhalten kann. Man weifs in der That, dafs der Kitt, wenn er durch die Einwirkung der ihn angreifenden Substanzen einmal porös geworden ist, seine Feuchtigkeit zurückhält und das Austrocknen eines Ballons zu einer langen und mühsamen Operation macht.

Man kann sich darnach ohne Schwierigkeit in 24 Stunden und jederzeit jede gewünschte Quantität Chlorkohlenoxydgas verschaffen, was die Bereitung des Aethers, so wie der Stoffe, die daraus erhalten werden können, erleichtert.

Urethan. Wenn man den neuen Aether mit flüssigem und koncentrirtem Ammoniak zusammenbringt, so entsteht eine so heftige gegenseitige Einwirkung, dafs die Mischung zum Aufwallen kommt und zuweilen eine Art von Explosion erfolgt. Wenn man einen Ueberschufs von Ammoniak genommen hat, so verschwindet der Aether vollkommen. Es bildet sich Salmiak und ein neuer Körper von sehr merkwürdigen Eigenschaften.

Um ihn zu erhalten, dampft man das Produkt der gegenseitigen Einwirkung bis zur vollkommenen Trockne ab. Man bringt es in eine wohl ausgetrocknete Retorte und unterwirft es der Destillation in einem erhitzten Oelbade. Die neue Substanz geht in der Gestalt einer farblosen Flüssigkeit

über; sie gesteht zuletzt zu einer blättrigen und perlmutterglänzenden Masse, ähnlich dem Wallrath. Wenn die Auflösung dieser Substanz in Wasser salpetersaures Silber trübt, so mufs sie einer neuen Destillation bei sehr gelinder Wärme unterworfen werden. Man erhält alsdann ein reines Produkt.

Dieser neue Körper ist weifs, schmelzbar unterhalb 100°, flüchtig und kann, wenn er trocken ist, gegen 108° ohne Zersetzung destillirt werden. Feucht erhitzt zerlegt er sich theilweise, indem sich ein Strom von Ammoniakgas entwikkelt. Er ist äufserst löslich in kaltem und warmem Wasser, die Auflösung ist vollkommen neutral und schlägt salpetersaures Silber nicht nieder; er löst sich in Alkohol, selbst in wasserfreiem leicht auf.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Substanz krystallisirt, ist auffallend; wenn man einige Tropfen ihrer Auflösung von selbst verdampfen läfst, so bilden sich stets grofse darin vollkommen durchsichtige Krystalle. Ihre Gröfse und reine Ausbildung ist so grofs, dafs ich kaum eine andere Substanz kenne, die sich darin mit ihr vergleichen liefse. Die Krystalle schienen mir wasserfrei zu seyn; sie bilden sich eben so leicht aus der weingeistigen wie aus der wässerigen Auflösung, und auch wenn man die Substanz schmilzt und erkalten läfst, selbst wenn dies Erkalten ziemlich schnell geschieht.

Die Analyse dieses Produktes lieferte ganz interessante und scharfe Resultate.

I. 0,491 durch Krystallisation gereinigte Substanz gab 0,698 Kohlensäure und 0,351 Wasser.

0,100 dito gaben 13,5 Kubikcent. feuchtes Stickgas bei 13° u. 0,754$^{metr.}$

II. 0,494 desselben Körpers lieferten 0,705 Kohlensäure und 0,352 Wasser.

0,200 dito gaben bei 13° und 0,754$^{metr.}$ 27 Kubikcent. feuchtes Stickgas.

Diese Analysen geben

	I.	II.
Kohlenstoff	39,3	39,5
Wasserstoff	7,9	7,9
Stickstoff	16,0	15,9

Bei Anstellung derselben glaubte man, daſs das Chlor ein Bestandtheil der Substanz sey, so daſs man sie analysirte, obgleich Silbersalze davon getrübt wurden. Nachdem man aber in Folge dessen den Chlorgehalt bestimmen wollte, so wurden davon nur Spuren erhalten, die lediglich die Beimischung von einigen Procenten Salmiak anzeigten.

Man bemühte sich deshalb, durch wiederholte Sublimationen, so wie oben erwähnt worden ist, eine Substanz zu erhalten, welche auf Silbersalze ohne Wirkung war.

0,497 der sublimirten Substanz gaben 0,727 Kohlensäure und 0,358 Wasser.

0,305 dito lieferten bei 11° und 0,772$^{metr.}$ 39 Kubikcent. feuchtes Stickgas.

Dies gibt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	40,5
Wasserstoff	7,9
Stickstoff	15,6
Sauerstoff	36,0

So wie die andern führen diese Zahlen zu folgender Formel:

C_3	=	229,56	40,8
N	=	88,50	17,7
H_7	=	43,75	7,7
O_2	=	200,00	35,8
		561,81	

Diese Formel läſst sich durch $C_2\ O_4$, $H_8\ C_4$, $N_2\ H_6$, das heiſst, durch eine wasserfreie Doppelverbindung von Kohlensäure, ölbildendem Gas und Ammoniak wiedergeben.

Sie bezeichnet aber auch wasserfreies milchsaures Ammoniak, eine Aehnlichkeit, die mich veranlassen mufste, beide Produkte mit einander zu vergleichen. Aber durch einen sonderbaren Widerspruch, während die neue Substanz mit so grofser Leichtigkeit krystallisirt, läfst sich das milchsaure Ammoniak durchaus nicht zum Krystallisiren bringen, selbst wenn man es tagelang unter eine luftleere Glocke neben koncentrirter Schwefelsäure stehen läfst; es bleibt unter diesen Umständen stets syrupartig. Die neue Substanz besitzt übrigens keine Reaktion, welche dem milchsauren Ammoniak oder den milchs. Salzen im Allgemeinen zukommt.

Sie läfst sich zuletzt durch eine Verbindung von 1 At. kohlensauren Aether und 1 At. Harnstoff ausdrücken.

$$CO_2, H_8 C_4, H_2 O + CON_2 H_4$$

Diese letztere Formel, auf die ich durch den Namen Urethan hingewiesen habe, bezieht sich wie man sehen wird, auf die Zusammensetzung einer andern Substanz, welche durch die Wirkung von Ammoniakgas auf Oxaläther erzeugt wird.

Das spec. Gewicht des Urethandampfes, wenn es auch die Richtigkeit der Analyse bestätigt, gibt über die Art, wie seine Bestandtheile mit einander vereinigt sind, keinen Aufschlufs. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Temperatur des Dampfes	198°
Gewichtsüberschufs des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten . .	0,178
Rauminhalt des Ballons	191 C. C.
Zurückgebliebene Luft bei 13°	17,6 C. C.
Barometer	0.776 metr.
Temperatur der Luft	16° C.
Gewicht eines Liters	4,08
Dichtigkeit des Dampfes	3,14

Die berechnete Dichtigkeit ist folgende:

C_6	5,0592
N_2	1,9534
H_{14}	0,9632
O_4	4,4104
	12,3862

$$\frac{12,3862}{4} = 3,096$$

Diese Formel und die Art der Theilung lassen sich eben so gut auf Doppelverbindung von Kohlensäure, ölbildendes Gas und Ammoniak, als auf die andere von Harnstoff und kohlensauren Aether anwenden. *)

Oxaläther. In der Abhandlung über die zusammengesetzten Aetherarten, die ich vor einigen Jahren mit Boullay bekannt gemacht habe, waren die Eigenschaften und das Verhalten desselben in mancher Hinsicht zweifelhaft geblieben. Unter dem Einflusse des Ammoniaks liefert dieser Aether in der That eine sonderbare Verbindung, deren Existenz für den Gesichtspunkt, in welchem die Aethertheorie betrachtet werden kann, entscheidend ist. Alle Chemiker, welche sich besondere Ansichten über die Aethertheorie aufstellten, haben diese Verbindung in den Kreis derselben nicht ziehen können, denn sie liefs sich nur allein unter

*) Einige vergleichende Versuche mit diesem Körper und Alkalien oder Säuren wären wohl vermögend gewesen, über die Art seiner Zusammensetzung Licht zu verbreiten; aus der Formel lassen sich noch eine Menge Verbindungen entwickeln, deren Existenz deshalb nicht wahrscheinlicher ist als die Zusammensetzung, der Hr. Dumas für die Konstitution den Vorzug gibt. Man begreift nach letzterer durchaus nicht die Art der Bildung des Urethans, entweder mufs ein Theil Ammoniak zerlegt und seine Zersetzungsprodukte müfsten frei werden, oder es wird zu $N_2 H_4$, d. h. zu Amid reduzirt, welches in die Verbindung eingeht; über alles dieses hat uns Herr Dumas, und wie es scheint absichtlich im Dunkeln gelassen. J. L.

dem Gesichtspunkte betrachten, welchen wir in unserer Arbeit entwickelt haben.

Die Analysen der Aetherverbindungen und der Schwefelweinsäuren lassen uns in der That über den wesentlichsten Punkt dieser Theorie in Ungewifsheit; man kann daraus keinen Schlufs auf das Problem ziehen, über welches die Meinungen der Chemiker getheilt sind, Letzteres läfst sich in der Frage zusammenfassen, ob es der Aether oder der Kohlenwasserstoff ist, welche als Base in diesen Zusammensezzungen auftreten.

Meiner Meinung nach können die verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen oder zum wenigsten viele derselben, bald wie das Ammoniak die Rolle einer Base, bald die Rolle oxydirbarer Radikale, ähnlich den Metallen, spielen. Ich hatte in die erste dieser Klasse die Aether- und künstlichen Kampferarten so wie die Naphthalinverbindungen gestellt; in der zweiten schienen mir die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele an ihrem Platze zu seyn. Ich nehme bis jetzt keine ternäre Radikale an. Es ist möglich, dafs sie existiren, aber die so wichtigen Versuche der Hrn. Wöhler und Liebig über den Körper, den sie als das Radikal der Benzoesäure bezeichnen, können noch ganz andere Auslegungen empfangen als die, zu welchen sie gekommen sind. Ich betrachte dieses Radikal als das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, ähnlich dem Kohlenoxyd.

Auf dem Punkte, wo die organische Chemie steht, ist die Verschiedenheit in den Ansichten und Meinungen der Chemiker in so fern gut, als sie unaufhörlich zu neuen Versuchen anspornt und die Fortschritte der Wissenschaft beschleunigt. Es sind die Einwürfe, welche die Aethertheorie von Seiten einer grofsen Anzahl Chemiker erfahren hat, die mich zu den folgenden Untersuchungen veranlafst haben.

Der Oxaläther schien mir am geeignetsten zu seyn, die

Schwierigkeit der Entscheidung dieser Frage, durch die Leichtigkeit und Schärfe seiner Reaktionen, zu lösen; ich nahm eine neue Untersuchung damit vor und zwar so, als ob darüber noch nichts bekannt gemacht worden wäre. Aus diesem Grunde verschaffte ich mir davon durch das Verfahren, was ich beschrieben habe, eine ziemlich grofse Quantität.

Die Analyse dieses Körpers, ausgeführt nach den bekannten Methoden, gab mir genau die nämlichen Resultate wie früher.

0,971 reiner Oxaläther lieferte 1,735 Kohlensäure und 0,605 Wasser. Dies gibt:

Kohlenstoff	49,4
Wasserstoff	6,8
Sauerstoff	43,8

Nach der Formel, die aus unseren früheren Versuchen hervorgeht, $C_2 O_3$, $H_8 C_4$, $H_2 O_1$, berechnet, würde die theoretische Zusammensetzung seyn:

6 C	=	459,3	49,7
10 H	=	62,5	6,5
4 O	=	400,0	43,8
		921,8	100

Ich wollte nun die Verbindung untersuchen, welche durch die Wirkung des Ammoniaks auf Oxaläther entsteht, und die nach der Angabe einiger Chemiker, sowohl durch Behandlung des Oxaläthers mit Ammoniakgas, so wie wir es gemacht hatten, als auch durch flüssiges Ammoniak, so wie es längst in Deutschland geschehen ist, erhalten werden kann.

Ich behandelte deshalb Oxaläther mit flüssigem Ammoniak. Es bildete sich ein Niederschlag in Gestalt eines feinen leichten weifsen Pulvers, welches der Analyse unterworfen wurde.

0,400 an der Luft getrocknete Substanz lieferten 0,390 Kohlensäure und 0,164 Wasser.

0,516 derselben Substanz gaben bei 12° und 0,755 metr 138 C. C. feuchtes Stickgas.

Dies gibt folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	26,9
Wasserstoff	4,5
Stickstoff	31,9
Sauerstoff	36,7
	100

Das Resultat dieser Analyse war ganz unerwartet, denn die von uns beschriebene Materie, welche ich wieder hergestellt zu haben glaubte, dürfte nur 12 p. C. Stickstoff enthalten. Es schien mir, ehe darüber entschieden werden dürfte, unumgänglich nöthig, die Darstellung dieser Substanz mit aller Sorgfort wieder vorzunehmen.

Während dies vor sich ging, erhielt mein Kollege an der polytechnischen Schule, Herr Pelouze, einen Brief von Hrn. Liebig, worin dieser Chemiker ihm die Mittheilung macht, daſs bei Behandlung des Oxaläthers mit Ammoniak Oxamid entsteht. Wenn man die obige Analyse näher betrachtet, so sieht man in der That, daſs die untersuchte Substanz hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nichts anderes ist als Oxamid.

Es ist leicht, sich Rechenschaft von der Bildung des Oxamids in diesem Falle zu geben, denn Oxaläther und Ammoniak zerlegen sich wechselsweise in Alkohol und Oxamid.

Man sieht in der That, wenn man obige Formeln vergleicht, auf welche Weise das Ammoniak hier wirkt, indem es Oxamid bildet

$$C_2 O_3, C_4 H_8, H_2 O + N_2 H_6 = C_2 O_2, N_2 H_4 + C_4 H_8, H_4 O_2$$

das heiſst: 1 At. Ammoniak, indem es auf 1 At. Oxaläther wirkt, veranlaſst die Bildung von 1 At. Oxamid und 1 At. Alkohol.

Ein so einfaches Verhalten machte eine neue Prüfung

der Wirkung von trockenem Ammoniakgase unumgänglich nöthig. Während bei der Bildung des Oxamids der Oxaläther 62 p. C. Alkohol liefert, hatten wir in der That nur 31, d. h. nur halb so viel in unseren früheren Versuchen erhalten. Da ein Irrthum dieser Art nicht vorausgesetzt werden darf und die Substanz selbst, die wir damals erhielten, weder das Ansehen noch die Eigenschaften des Oxamids besafs, so schien es mir gewifs zu seyn, dafs Berzelius mit Unrecht die Wirkung des flüssigen und des gasförmigen trockenen Ammoniaks auf den Oxaläther für identisch hält. *)

Der Versuch hat bewiesen, dafs beide Produkte wesentlich von einander verschieden sind.

Oxamethan. Ich liefs Ammoniakgas in eine gewogene Menge reinen Oxaläthers streichen. Nachdem die Substanz fest geworden war, wurde sie erwärmt und man fuhr fort, einen Strom trocknes Ammoniakgas durchstreichen zu lassen. Das Gewicht des festen Rückstandes betrug 76 — 77, während der Aether nur 60 Oxamid geliefert haben würde.

Das feste Produkt wurde der Analyse unterworfen und lieferte genau die nämlichen Resultate, welche wir aus unseren früheren sehr genauen aber indirekten Versuchen erschlossen hatten. Seine Formel ist $C_2\ O_3$, $H_4\ C_2$, $N\ H_3$, das heifst eine neutrale Doppelverbindung von Oxalsäure, öl-

*) Es ist zum wenigsten auffallend, dafs Hr. Dumas aus seiner ersten und so unvollständigen Untersuchung des aus Oxaläther und Ammoniak entstehenden Produktes, einen Vorwurf für Berzelius macht, denn seiner früheren Beschreibung nach war es nichts anderes als Oxamid und keineswegs ein Körper anderer Art: da nun die Eigenschaften des von Bauhof entdeckten Körpers mit dem, welcher von Dumas erhalten worden ist, vollkommen übereinstimmten, so war der Schlufs von Berzelius eine natürliche Folge von Dumas mangelhafter Untersuchung. Wie aus dem Eingange seiner neuen Versuche hervorgeht, hat übrigens Dumas die Meinung von Berzelius vollkommen getheilt. J. L.

bildendem Gas und Ammoniak. Das Detail der Analyse läfst darüber nicht den geringsten Zweifel.

Die Substanz war erhalten worden, indem man über Oxaläther in einer tubulirten Retorte trocknes Ammoniakgas streichen liefs und das Produkt, nachdem es fest geworden, herausnahm. Die feste Masse zwischen Fliefspapier geprefst, war blättrig, perlmutterglänzend und besafs ein fettes Ansehen, so wie wir es in unserer ersten Arbeit beobachtet haben. Sie unterschied sich dadurch gänzlich von Oxamid. Sie war übrigens ganz trocken, als man sie analysirte.

0,500 lieferten 0,722 Kohlensäure und 0,267 Wasser
0,300 gaben bei 10° u. 0,76 metr. 32 C.C. feuchtes Stickgas.

Diese Resultate geben folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	39,95
Wasserstoff	5,92
Stickstoff	12,88
Sauerstoff	41,25
	100

Die Formel $C_2 O_3$, $H_4 C_2$, $N H_3$ würde geben:

4 C	=	306,2	41,4
7 H	=	43,7	5,9
N	=	88,5	11,9
3 O	=	300,0	40,8
		738,4	100

Der wiewohl sehr kleine Unterschied der Analyse von der Theorie deutet auf etwas Oxamid, welches dem analysirten Produkte beigemischt gewesen ist. Ohne Zweifel kommt dieser Irrthum daher, dafs wir nur 7—8 Grammen Aether mit trocknem Ammoniakgas behandelt hatten, während wir in unseren früheren Versuchen 25 Grm. anwendeten. Man sieht leicht, dafs wenn die verlängerte Wirkung des Ammoniaks Oxamid hervorbringen kann, man sich vor dieser Irr-

thumsquelle weit leichter durch Anwendung gröſserer Massen schützen kann, als wenn man kleine Mengen Aether nimmt.

Ich habe deshalb diesen Versuch mehr im Groſsen wiederholt; es wurden 30 Grammen mit Ammoniakgas behandelt und von der Oberfläche des entstandenen Produktes diejenige Portion entfernt, welche die direkte Wirkung des Gases erfahren hatte.

Ich löste sodann die Substanz in der möglichst kleinsten Menge kochendem Alkohol auf und lieſs sie nach dem Filtriren durch Abkühlen krystallisiren. Durch diese Behandlung wurde noch etwas Oxamid abgeschieden und ich erhielt das Oxamethan in schönen Blättern, welche von der Flüssigkeit befreit, ein seidenartiges perlmutterglänzendes Ansehen besaſsen.

0,600 gereinigtes Oxamethan gaben 0,750 Kohlensäure und 0,273 Wasser.

0,500 — lieferten bei 13° und 0,769 metr. 49 C.C. feuchtes Stickgas.

Man erhält in 100 Theilen:

Kohlenstoff	41,50
Wasserstoff	6,06
Stickstoff	11,81
Sauerstoff	40,63 *)
	100

*) Diese Analyse ist unrichtig berechnet, wenn kein Irrthum in der Gewichtsmenge der Substanz vorausgesetzt wird und ist sie umgekehrt richtig, so muſs ein Druck- oder ein anderer Fehler in der Angabe von letzterem liegen.

Wenn von 0,600 Substanz 0,750 Kohlensäure und 0,273 Wasser erhalten werden, so besteht sie in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	34,56
Wasserstoff	5,36
Stickstoft	11,81
Sauerstoff	48,27
	100

Die Uebereinstimmung dieser Analyse mit der Theorie rechtfertigt unsere früheren Analysen vollkommen; sie zeigt, dafs das Oxamethan ein Körper eigner Art ist und wohl verdient, zum Gegenstande einer genaueren Untersuchung genommen zu werden.

Das Oxamethan ist unterhalb 100° schmelzbar, aber es verflüchtigt sich erst über 220°. Die sublimirte Substanz krystallisirt in schönen strahlenförmigen Blättern. Alkohol löst es ohne Veränderung auf. Dies ist nicht mit kochendem Wasser der Fall, denn es wird sehr sauer und ich vermuthe, dafs sich hierbei Alkohol und doppeltoxalsaures Ammoniak bildet.

Das Oxamethan unterscheidet sich demnach in jeder Hinsicht von dem Oxamid und besitzt im Gegentheil viele Aehnlichkeit mit dem Urethan.

Oxamid. Nachdem diese Thatsachen festgestellt waren, behandelte ich denselben Aether mit flüssigem Ammoniak im Ueberschusse; ich erhielt auf diese Weise ganz reines Oxamid.

Giefst man in der That flüssiges koncentrirtes Ammoniak im Ueberschusse auf reinen Oxaläther, so trübt er sich sogleich. Wenn man den Aether durch Schütteln vertheilt, so sieht man bald die Tröpfchen als weifse Massen fest werden, welche ihre Kugelform beibehalten. Nach einigen Stunden wurde das Produkt auf ein Filter geworfen und mit heifsem destillirtem Wasser gewaschen. Dieses Produkt gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

0,377 lieferten 0,384 Kohlensäure und 0,168 Wasser;

0,200 dt. gaben bei 9° und 0,758 $^{metr.}$ 52 $^{C. C.}$ Stickgas; in 100 Theilen:

Sonderbarer Weise entspricht letztere Zusammensetzung genau einer Verbindung von 2 At. Oxalsäure, 2 At. Ammoniak mit C_2 H_5 = einem halben At. von dem Radikal des Aethers.

J. L.

Kohlenstoff	28,2
Wasserstoff	4,8
Stickstoff	31,8
Sauerstoff	35,8

Das Oxamid ist in seiner Zusammensetzung mit dieser identisch, es enthält:

2 C	153	27,6
4 H	25	4,5
2 N	177	31,8
2 O	200	36,1
		100

Man kann nun aus diesen unzweifelhaften Thatsachen schliefsen, dafs das Ammoniak zuerst eine Doppelverbindung von Oxalsäure, Kohlenwasserstoff und Ammoniak bildet, indem alles Wasser mit der andern Hälfte Kohlenwasserstoff als Alkohol weggeht.

Die andere Hälfte des Kohlenwasserstoffs kann nur dann Alkohol bilden, wenn sie Wasser aufnimmt, so dafs wenn man, wie Hr. Liebig, einen Ueberschufs von Ammoniak anwendet, der Sauerstoff der Oxalsäure und ein Theil des Ammoniaks das zur Alkoholbildung nöthige Wasser bilden. Diese Thatsache ist um so merkwürdiger, da diese so wenig vorhergesehene Wasserbildung bei Gegenwart von schon gebildetem und im Ueberschufs vorhandenem Wasser vor sich geht.

Das von mir und Boullay früher beobachtete Oxamethan ist ein Produkt, dessen Existenz die Aethertheorie, die wir gegeben haben, aufs kräftigste unterstützt. Herr Berzelius hat kürzlich, von unseren Analysen ausgehend, eine Theorie vorgeschlagen, die wir angegeben hatten*), aber er

*) Um die wahre Idee, wie Hr. Dumas sich seinen Landsleuten darstellt, wiederzugeben, lassen wir diesen Satz nach dem französischen Originale folgen. »Mr. Berzelius a proposé récemment, en portant de nos analyses, *une theorie que nous avions indiqué*«?!

hat diese Verbindung aus dem Kreise derselben lassen müssen, indem sie sich mit den Ansichten, die er entwickelt hat, nicht vereinigen liefs. Da dieser Körper bei der Analyse genau die Zahlen gibt, die wir angegeben haben, so ist man gezwungen, ihm in der Reihe der Verbindungen eine Stelle zu geben, welche die Aethertheorie umfafst. Jedoch ist unsere alte Theorie nicht die einzige, welche die bekannten Thatsachen erklärt. Man kann in der That dieses sonderbare Produkt als eine Verbindung von gleichen Atomgewichten Oxaläther und Oxamid betrachten. Seine Formel ist auch dieser Ansicht vollkommen entsprechend. In der That hat man $C_4\ O_6, H_8\ C_4, N_2\ H_6 = C_2\ O_3, H_8\ C_4, H_2\ O + C_2\ O_2\ N_2\ H_4$.

Vorläufig und bis man über die Natur dieses Körpers im Reinen ist, schlage ich vor, den beiden Substanzen, deren Beschreibung und Untersuchung ich gegeben habe, die Namen *Urethan* und *Oxamethan* zu geben; ich betrachte sie als den Typus einer neuen Familie stickstoffhaltiger Körper. Diese Namen haben, indem sie hinsichtlich der Aethertheorie keine vorgefafste Meinung ausdrücken, zum wenigsten den Vortheil, dafs sie diejenigen Chemiker befriedigen, welche bis jetzt sich weigern, unsere Theorie anzunehmen.

Ein Wort wird den wahren Sinn dieser Formeln verständlich machen. Sie lassen sich auf folgende Weise darstellen:

$$\text{Oxamethan} \begin{cases} C_2\ O_3 + H_8\ C_4 + H_2\ O & \text{Oxaläther} \\ C_2\ O_2\ N_2\ H_4 & \text{Oxamid} \end{cases}$$

$$\text{Urethan} \begin{cases} C\ O_2, H_8\ C_4, H_2\ O & \text{Kohlensäureäther} \\ C\ O\ N_2\ H_4 & \text{Harnstoff} \end{cases}$$

Es ist klar, dafs wenn man $H_2\ O$ in das zweite Glied bringt, man wasserfreie Salze von Kohlenwasserstoff und Ammoniak erhält.

Hr. Berzelius wird in diesen Formeln eine Bestätigung der Rolle sehen, die er dem Aether als Oxyd zuschreibt.

Was mich betrifft, so sehe ich darin eine Bestätigung der in unserer älteren Abhandlung gegebenen Regel, welche ich vorhersehen mufste.

Diese Aetherarten waren, indem sie stets Wasser enthalten müssen, als wasserfreie Oxalsäuren und kohlensaure Verbindungen mit Kohlenwasserstoff unmögliche Zusammensezzungen. *)

Man wird in einer folgenden Abhandlung die Fortsetzung meiner Versuche finden, die ich übernommen habe, um die Konstitution des Aethers und Alkohols ins Licht zu stellen.

Ueber Mesit (Essiggeist) und Holzgeist

von

Dr. C. Reichenbach.

(Ausz. aus Schweigg.-Seid. Journal Bd. IX Heft 4 und 5.)

Mesit (Essiggeist).

Hr. Reichenbach hatte bei seinen mancherlei Arbeiten mit empyreumatischen Stoffen öfters Gelegenheit, Erscheinungen wahrzunehmen, die sich, was die leicht flüchtigeren Bestandtheile derselben anlangt, nicht alle aus dem Daseyn des Eupions allein erklären liefsen, sondern mit vieler Wahrscheinlichkeit auf die Coëxistenz eines zweiten sehr flüchtigen Körpers hindeuteten, von welchem man noch keine Kenntnisse besitze. Er unterwarf in dieser Beziehung 600 Kilogrammen Buchenholztheer in einer geräumigen eisernen Blase

*) Versuche über das Verhalten des Oxamethans werden bestimmter als alle theoretischen Spekulationen entscheiden, zu welcher Klasse von Verbindungen er gehört; selbst nach dem was Herr Dumas darüber sagt, erleidet die Aethertheorie nach Berzelius keine Aenderung. J. L.

der Destillation bei möglichst gelinder Wärme; es ging anfangs ein sehr leichtes blafsgelbes Oel über, dem später eine sehr saure wässrige Flüssigkeit folgte, die sich zuweilen, je nachdam die Temperatur höher oder geringer war, mit einander vereinigten und wieder trennten. Als das Destillat gegen 20 Liter betragen mochte, wurde es zur Neutralisation der freien Säure mit trocknem kohlensauren Kali vermischt, wozu eine unerwartet grofse Quantität erforderlich war und wodurch noch eine beträchtliche Menge Oel aus der wässrigen Flüssigkeit ausgeschieden wurde. Die gesammte Masse wurde im Wasserbade destillirt, bis keine ölige Flüssigkeit mehr überging; sie erschien jetzt blafsgelb, klar, roch geistig, hinterliefs zwischen den Händen gerieben, einen etwas unangenehmen Nachgeruch und war nicht mehr sauer; die mit übergegangene wässrige Flüssigkeit davon getrennt, und um Beimischungen von Kreosot, Picamar, dem gelbfärbenden Principe und das noch beigemengte Wasser abzuscheiden, wurde sie mit überschüssigem zerfallenem Kalk vermischt und wieder im Wasserbade destillirt. Das Oel war jetzt farblos und roch reiner und geistiger. Nahm es an der Luft nach einigen Tagen eine gelbliche Farbe an, so wurde es nochmals über Kalk destillirt, wo es sodann farblos blieb. Um das Eupion abzuscheiden, schüttelte man die Flüssigkeit mit dem 15fachen Wasser tüchtig durch einander; der gröfsere Theil löste sich darin auf, der geringere schied sich ab und schwamm oben auf, er bestand aus Eupion und einem andern bis jetzt noch unbekannten Principe. Die wässrige Flüssigkeit destillirte man bei gelinder Wärme im Wasserbade, bis dieses ins Sieden kam und behandelte das Destillat, um es von einem etwaigen Gehalte an Holzgeist, Alkohol und Wasser zu befreien, so lange mit Chlorcalcium, bis dieses nicht mehr feucht wurde und destillirte es zuletzt noch im Wasserbade über Chlorcalcium ab.

Die Flüssigkeit, auf diesem Wege gewonnen, zeigte sich zwar an Flüchtigkeit, Flüssigkeit, ätherisch geistigem Verhalten dem Eupion nahe stehend, in ihren chemischen Eigenschaften aber von demselben grundverschieden und rechtfertigte die Vermuthung, dafs neben dem Eupion noch ein zweites feines geistiges Princip in dem Theer vorhanden seyn müsse, auf das vollständigste. Herr Reichenbach nennt dasselbe *Mesit,* von μεσιτῆς, der Vermittler. *)

Der Mesit zeigt folgende Eigenschaften. Er ist farblos, irisirt im Glase nicht, riecht gewürzhaft und angenehm geistig, etwas stickend, wenn man einige starke frische Züge eingeathmet hat, schmeckt etwas brennend, was schnell spurlos verschwindet, und fühlt sich nicht fett an, sondern kühlt die Finger, wenn man sie, damit benetzt, der Luft aussetzt. Er ist dünnflüssig wie Aether, überaus leichtflüchtig, etwa wie Alkohol, siedet bei 62° C. und hat ein spec. Gewicht von 0,805 bei 18° C. Bei Annäherung einer Flamme entzündet er sich rasch auf seiner ganzen Oberfläche und brennt mit weifsgelber, hell leuchtender Flamme, die unten etwas weniges bläulich ist, ohne allen Rufsrauch und ohne eine Spur im Gefäfse zu hinterlassen. Im Alkohol und Aether ist er in allen Verhältnissen löslich; 2 Theile Wasser lösen einen Theil Mesit und 2 Th. Mesit einen Theil Wasser auf. Alkalien verbinden sich nicht mit ihm und verändern

*) Hr. Reichenbach hält die Benennung Mesit, welcher nach seiner Ansicht identisch mit Essiggeist ist, für passender, weil er als Produkt der trocknen Destillation aller organischer Körper auftrete und mit Essig weiter nichts gemein habe, als dafs er zufällig zuerst aus essigsauren Salzen dargestellt worden; seine Eigenschaften, welche ihm bis auf einen gewissen Grad eine Stelle zwischen dem Aether und Alkohol ertheilten, so wie sein Vorkommen in den Empyreumaten, wodurch die Verbindung mehrerer für sich nicht vereinbarer Stoffe bedingt werde, gäben demselben mit Recht den Namen eines Vermittlers.

ihn auf keine Weise. Koncentrirte Schwefelsäure mischt sich mit ihm sogleich unter so heftiger Erhitzung, dafs er plötzlich ins Kochen geräth; er wird dabei braun, zersetzt, jedoch kein Aether gebildet. Kaltes Chlorgas durch Mesit geleitet, erwärmt ihn mäfsig und wird begierig und in grofser Menge verschluckt. Er verliert dabei weder an Durchsichtigkeit noch Farblosigkeit, bildet aber von unten auf Schlieren, an denen man erkennt, dafs eine Mischung von anderem Durchsichtigkeitsgrade sich bildet. Diese Chlorverbindung löst sich in Wasser nicht wieder auf, riecht im ersten Augenblicke anscheinend nur schwach, wirkt jedoch bald so heftig auf die Sinne, dafs es fast unerträglich wird und die Augen unter fliefsenden Thränen einen lange andauernden Schmerz erleiden. Endlich löst der Mesit, wie schon aus seiner Bereitungsart hervorgeht, Chlorcalcium nicht auf. Aus der Vergleichung dieser Eigenschaften mit denen des Essiggeistes nach älteren und neueren Angaben, besonders aber nach der, welche Liebig darüber in den Annalen der Pharmacie B. I Heft 2 S. 226, bekannt gemacht, schliefst Herr Reichenbach, dafs beide wohl identisch seyen und sich hinsichtlich des specifischen Gewichts, der Siedhitze und Löslichkeit in Wasser nur wenig unterschieden. Er bereitete sich deshalb, um ihre Identität noch weiter zu verfolgen, ächten gewöhnlichen Essiggeist aus Bleizucker, nach Liebigs Angabe, der ein spec. Gewicht von 0,80 besafs, bei 75°. Cels. zum Sieden kam und sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischte, und stellte damit so wie mit dem Mesit eine Reihe Parallelversuche an, wozu er Auflösungen in 10 Theilen Wasser anwendete und von denen er je 10 — 20 Tropfen mit einem Tropfen der folgenden Reagentien zusammenbrachte: Kalilauge verdünnter, Kalkwasser, Schwefelsäure, Salpetersäure, Bromsäure, Jodsäure, Salzsäure, Hydrobromsäure, Hydriodsäure, Kieselfluorsäure, schwefels. Eisen-

oxyds, salpeters. Silbers, salpeters. Quecksilberoxyduls, salpeters. Bleis, salzs. Golds, salzs. Platins, salzs. Quecksilbers, zwiechromsauren Kalis, essigs. Silbers, essigs. Quecksilbers, essigs. Kupfers, essigs. Eisens, essigs. Zinks, basisch essigs. Bleis. Alle diese Vereinigungen blieben innerhalb 24 Stunden beiderseits klar und ohne alle sichtbare Wirkung auf einander; dagegen reagirten folgende und zwar in beiden Lösungen ganz gleich: Schwefelsäure, in gröſserer Menge zugetropft, bewirkte langsam schwache Bräunung. Mangansäure wurde zersetzt und schied braune Flocken aus. Bromwasser wurde augenblicklich entfärbt. Jodwasser wurde langsam entfärbt. Bleizucker und Zinnsalz bildeten nur sehr schwache weiſse Trübungen. Schwefels. Kupferoxydammoniak lieferte bläulich weiſsen Niederschlag. Stark koncentrirte Kalilauge, reichlich zugegossen, trieb Mesit und Essiggeist aus dem Wasser aus, so daſs es obenauf schwamm, was durch Chlorcalcium und Glaubersalz nicht zu bewirken war.

So weit die Wasserlösungen beider Substanzen. Nun prüfte Herr Reichenbach auf gleiche Weise den reinen wasserfreien Mesit und den absoluten Essiggeist.

Den Sonnenstrahlen in verschlossenen halbgefüllten Flaschen Monate lang ausgesetzt, änderten sie sich nicht. Das völlig gleiche Verhalten gegen Chlor ist schon oben angegeben. Brom lösen sie rasch mit Erhitzung auf; die Mischung entfärbt sich darauf. Jod wird reichlich aufgelöst. Schwefel wird kalt aufgelöst, warm mehr. Phosphor ebenfalls. Die Mischung leuchtet nicht. Selen bleibt unangegriffen. Jodkohlenstoff wird viel und schnell aufgelöst. Kalium wird unter Blasenentwicklung rasch oxydirt, die Flüssigkeiten werden gelb und Kali scheidet sich aus. Weder Kalihydsat noch koncentrirte Kalilaugen, kalt wie warm, äuſsern Einwirkung. Verdünnte Kalilaugen und Ammoniakflüssigkeit mischen sich damit, wie Wasser, in jedem Verhältnisse. Schwefelsäure

von 1,850 verbindet sich damit unter heftiger Erhitzung und Bräunung in jedem Verhältnisse. Die Mischung bleibt aber klar und verdünnt man sie mit Wasser, so trübt sie sich mit verschiedener Färbung, je nachdem man die Mischung verschieden proportionirt hatte, und scheidet während der Klärung theils unzersetzte, theils durch Zersetzung veränderte Oele aus, die nicht weiter untersucht wurden. Sie haben theils den bekannten Erdbeergeruch, theils den des gerösteten Kaffees. Salpetersäure von 1,450 mischt sich mit ihnen einen Augenblick ganz klar und ruhig, bald aber geräth die Mischung in das heftigste Aufkochen und Umherspritzen unter Erhitzung und rothen Dämpfen. Mangansäure wird sogleich gebräunt. Quecksilberoxyd hingegen verträgt damit Siedhitze ohne Gegenwirkung. Rauchende Salzsäure mischt sich unter Selbsterwärmung klar und in jedem Verhältnisse mit ihnen. Ebenso, doch ohne merkliche Einwirkung Essigsäure von 1,070, Kleesäure von 1,020, Citronensäure von 1,300, Weinsäure von 1,160 Insbesondere werden krystallisirte Säuren gern und meistens schon kalt aufgelöst, namentlich: Kohlenstickstoff-, Benzoe-, Gallus-, Klee-, Citronen-, Wein-, Bernstein-, Traubensäure und Borsäure mit Hülfe von Wärme. Dagegen werden nicht merkbar angegriffen: Molybdän-, Antimon- antimonige, Tellur- und Aepfelsäure. Eine Anzahl krystallisirter Salze wird von beiden gleich aufgelöst, namentlich salpetersaures Silber, wenig, aber ohne Reduction, salpeters. Uran, sehr reichlich, kohlenstickstoffsaures Kali ungleich weniger; zwiemangans. Kali, Zersetzung folgt; Chlorgoldnatrium rasch, schwefelblausaures Kali u. s. w. Andere trockne oder krystallisirte Salze werden von keinem von beiden gelöst, z. B. essigsaures Quecksilber, essigs. Silber, salzs. Kalk, vanadsaur. Ammoniak. Einige im Wasser gelöste Salze zeigen bei beiden folgendes Verhalten, wenn ein Tropfen ihrer Lösung in 20 Tropfen von jener

fällt: salpeters. Silber wird reichlich ohne Reduction aufgenommen, salzs. Gold und salzs. Quecksilber ebenso, schwefelsaur. Eisenoxyd löst sich ohne Reaction. Bleizucker wird seines Wassers beraubt und wasserlos gefällt; ein Gleiches geschieht mit zwiechromsaurem Kali. Setzt man beiden etwas Wasser zu, so werden die Niederschläge sogleich aufgelöst und in die Mischung wieder aufgenommen. Die Pflanzenalkaloide zeigen schwache Verwandschaft; es wird zwar Atropin gelöst, dagegen Strychnin selbst im Sieden kaum angegriffen. Eben so wenig Stoffe wie Salicin u. Picrotoxin. Mastix wird kalt schnell gelöst. Kampfer und Naphthalin sehr rasch. Terpentinöl, Eupion, Kohlensulphurid, Kreosot, Picamar, Olivenöl, Mandelöl in jedem Verhältnisse. Ein sehr geringer Wasserzusatz, der kaum Ein Hunderttheil beträgt, schlägt beide letztere sogleich nieder, oder enthalten die geistigen Flüssigkeiten nur eine geringe Menge Wasser, so wird das fette Oel nicht gelöst. Paraffin wird reichlich kalt gelöst; Cholesterin ebenfalls; Kohlwachs und Bienenwachs sehr langsam. Cautschuc wird in 24 Stunden kaum etwas verdickt, aber auch im Sieden nicht geschwellt, viel weniger aufgelöst.

Im Allgemeinen leuchtet eine Abneigung gegen alle alkalische Stoffe, umgekehrt eine Anneigung zu allen sauren hervor, so daſs also der Mesit ähnlich dem Alkohol ein etwas basisches Verhalten bezeigt.

Zuletzt verdient noch bemerkt zu werden die Wirkung beider Flüssigkeiten auf die Haut. Bringt man etwas davon ins Innere der Hand, so zeigt sich nach dem Trocknen in allen Ritzen und Falten derselben eine dörre weiſse Färbung, ähnlich der, wenn feiner weiſser Sand in die Fugen eingerieben worden.

Nach diesen Versuchen hält H. Reichenaach beide Körper für einerlei und glaubt, daſs die Verschiedenheit des

specifischen Gewichts und der Siedhitze, welche zwischen seinem und Liebigs Präparat obwaltet, ihren Grund nur in den geringen Unterschieden der Reinheit, nicht aber in der Verschiedenheit des Stoffes selbst, haben könne und räumt zugleich Liebigs Präparate den Vorzug ein, da er das seinige aus Theer dargestellt habe, wo es vielleicht mit etwa einem Procent einer andern noch unbekannten öligen Flüssigkeit vermischt seyn könne, welche eine grofse Rolle unter den Empyreumaten spiele und mit dessen Studium er noch beschäftigt sey.

Herr Reichenbach schliefst ferner aus seiner Untersuchung, dafs der Mesit oder Essiggeist nicht blos ein Zersetzungsprodukt essigsaurer Salze sey, sondern bei der trocknen Destillation *aller* organischen Körper erhalten werden könne. Er hat in dieser Hinsicht den Steinkohlentheer und Thiertheer untersucht und vorzüglich in letzterem eine besonders reichliche Menge vorgefunden. Um sich von der Gegenwart des Mesits zu überzeugen, darf man letztere nur aus dem Wasserbade destilliren und die öligen Vorläufe mit starker Schwefelsäure vermischen; das Eupion wird abgeschieden und der Mesit kommt unter heftiger Erhitzung und Bräunung gewöhnlich ins Kochen.

Ueber den Holzgeist.

Ueber die Verhältnisse zwischen Alkohol, Holzgeist, Mesit (Essiggeist) und Wasser besitzt man eine Reihe sehr sorgfältiger Untersuchungen von Chenevix, Taylor, Derosne, Trommsdorff, Vauquelin, Macaire u. Marcet, Doebereiner, Colin, L. Gmelin, Mateucci, Liebig. Dennoch scheint Hr. Reichenbuch, so vielen darauf verwandten Fleifses ungeachtet, der Gegenstand noch nicht ins Reine gebracht und seine eigenen Arbeiten nöthigen ihn, die darüber herrschend gewordenen Ansichten in Zweifel

zu ziehen, namentlich aber die relative Einfachheit des Holzgeistes aufs Neue in Frage zu stellen.

Von den mancherlei Vorschriften, die man zur Darstellung des Letzteren besitzt, sind die von Herrn Leopold Gmelin und von Hrn. Liebig die neuesten, in denen alle ältere Erfahrungen benutzt sind. Herr Reichenbach vergleicht in dem Folgenden, mit Uebergehung aller anderen, nur diese beiden mit den Thatsachen, welche ihm seine eigenen Versuche ergaben.

Die Darstellung des Holzgeistes, sagt er, gibt Herr L. Gmelin in seinem Handbuche der Chemie, B. II S. 345, auf folgende Weise an, nach welcher er ihn selbst gemeinschaftlich mit Hr. Bachmann bereitet hat.

»Bei der Rectifikation des Holzessigs«, sagt er, »geht anfangs Holzgeist mit Wasser, brenzlichem Oel und nur wenig Essigsäure über. Man scheidet mechanisch das aufschwimmende brenzliche Oel vom geistigen Destillate, destillirt letzteres so lange noch Geistiges übergeht, vermischt dieses mit gleichviel Wasser, trennt das hierdurch ausgeschiedene Oel mechanisch, zieht es theilweise über Kalkmilch ab, wobei das zuerst Uebergehende noch so reichhaltig an Oel ist, dafs sich dieses durch Wasser scheiden und mechanisch trennen läfst, wiederholt noch einmal diese Destillation über Kalkmilch, destillirt hierauf wiederholt über kleine Mengen von Chlorkalk, um den Rest des brenzlichen Oels gröfstentheils zu zerstören und entwässert endlich den Geist durch mehrmaliges Abziehen über Chlorcalcium. Eine Spur brenzlichen Oels gibt sich selbst in diesem Geiste noch durch den Geruch zu erkennen. — Im Grofsen reinigt man denselben durch Destilliren mit nicht zu viel Vitriolöl, welches das brenzliche Oel verharzt.«

Die um mehrere Jahre neuere Bereitungsart von Herrn Liebig ist von ihm ganz kürzlich in den Annalen der

Pharmacie, B. V S. 32, mit folgenden Worten beschrieben:

»Bei der Destillation des Holzessigs erhält man dieses merkwürdige und dem Weingeist so ähnliche Produkt sehr unrein, gefärbt durch eine pechartige Materie und mit einem empyreumatischen Oele gemischt, welches noch flüchtiger ist als der Holzgeist selbst, und von dem es nach den bekannten Methoden wohl noch nie vollkommen getrennt worden ist. Die Scheidung dieses farblosen enpyreumatischen Oels von dem Holzgeist gelingt hingegen leicht, wenn man ihn zuerst rectificirt und das Destillat alsdann mit Chlorcalcium sättigt. Der Holzgeist löst nämlich, wie der Weingeist, eine bedeutende Menge Chlorcalcium auf und das brenzliche Oel wird hierbei abgeschieden und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, von der es leicht abgenommen werden kann. Wenn man zuletzt den Rückstand im Wasserbade destillirt, mit der Vorsicht, daſs die erste Portion für sich gesammelt wird, so erhält man in dem was nachher übergeht, reinen Holzgeist, den man durch fortgesetzte Rectificationen über frisches Chlorcalcium bis sein Siedpunkt konstant ist, von allem Wasser befreit. Der so bereitete Holzgeist ist von beiſsendem pfefferartigem Geschmack: siedet bei 60° Cels., wiegt 0,804, brennt mit wenig leuchtender blauer Flamme und besteht aus:

Kohlenstoff	54,75
Wasserstoff	11,11
Sauerstoff	34,14
	100«

So weit Hr. Liebig. Als diese Arbeiten gemacht wurden, kannte man die Zusammensetzung der Empyreumata noch wenig und hatte namentlich noch keine Ahnung von der Gegenwart des Mesits oder Essiggeistes in ihrer Mitte. Seit nun sowohl diese als auch Kreosot und Picamar nach ihren Verwandschaften bekannt geworden sind, so ist man in



den Stand gesetzt, in die Hergänge der obigen Operationen deutlichere Einsicht zu gewinnen.

Vor allem kommt hier in Betracht, dafs der Mesit in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist. Die unmittelbare Folge davon ist, dafs er nicht blos im Theere sich findet, sondern in dem gleichzeitig mit ihm entstandenen Holzessig, neben dem Kreosot, in ansehnlicher Menge vorhanden ist. Destillirt man nun den Holzessig für sich und fängt die Vorläufe auf, so erhält man in denselben zunächst den gröfsten Theil des Mesitgehaltes vom Holzessig, theils in Form von blassem Oel, theils aber die angegebene geistige wässrige Flüssigkeit bildend, die den Holzgeist enthalten soll. »Destillirt man dann« mit Herrn Gmelin, »diese Flüssigkeit so lange noch Geistiges übergeht«, so hat man den noch unreinen Mesit etwas koncentrirt. »Vermischt man dies mit gleich viel Wasser«, so löst sich der gröfste Theil davon darin auf; ein unreiner Rest bleibt unaufgelöst, der sich als ausgeschiedenes Oel mechanisch trennen läfst. Die Fortsetzung dieser Scheidung durch Wasserlösungen kann nichts Anderes bewirken, als eine stete Auflösung des Mesits in Wasser, Reinigung und Koncentration desselben. Dasselbe bewirkt die Destillation über Kalkmilch, die wohl den gelbfärbenden Stoff nebst Kreosot, Picamar zurück, nicht aber den Mesit aufhält, so wie dann die darauf vorgeschriebenen Rectificationen über Chlorcalcium, die nur den Wassergehalt entfernen können, den Mesit aber um so viel gereinigter liefern müssen. Die noch dazwischen liegende Behandlung mit kleinen Mengen von Chlorkalk werden dazu wohl beitragen, einige kleine Theile beigemengter anderer empyreumatischer Substanzen, was auch damit beabsichtigt wird, zu zerstören, namentlich ein darin befindliches leicht oxydables Princip, dessen ich schon bei andern Gelegenheiten Erwähnung gethan, nicht aber den Mesit, der den Hauptbestandtheil in

der Mischung ausmacht, zu zersetzen. Das Endergebnifs dieser Arbeit mufs also nothwendig seyn, dafs das erzeugte Präparat eine vorwaltende Menge Mesit enthält, und folglich nicht ein einfacher näherer Grundstoff seyn kann, wie wir uns einen solchen unter der Bezeichnung »Holzgeist« denken, wie denn auch Hrn. Gmelin, schon nach dem damaligen Stande unserer Kenntnisse über die Empyreumata, die Beobachtung nicht entgangen ist, dafs an diesem Holzgeist ein Rückhalt von brenzlichem Oel schon durch den Geruch zu erkennen sey. Nach den Erklärungen aber, die uns jetzt über die Sache zu Gebote stehen, ersehen wir, dafs dieser Rückhalt wohl den vorwaltenden Bestandtheil des Erzeugnisses ausmachen mufste.

Die Methode von Hrn. Liebig geht einen andern Gang. Er erkennt an, dafs die vor ihm vorgeschlagenen Wege einen reinen Holzgeist nicht liefern konnten, und stützt dann seine eigene Scheidungsweise hauptsächlich auf die Lösungsfähigkeit des Holzgeistes in Chlorcalcium, welche dem Mesit fehlt. Sie fehlt ihm allerdings direkt, nicht aber indirekt. Denn wenn aufser dem Wasser noch Alkohol in Complication ist, der sich auch in Chlorcalcium löst, so geht allerdings der Mesit in die gemeinschaftliche Verbindung mit ein und um so williger und reichlicher, je gröfser das Verhältnifs des die Verbindung vermittelnden Alkohols dabei ist. Nun hat freilich noch Niemand die Gegenwart des Alkohols im Holzessig in Anspruch genommen: ich glaube aber, dafs es nicht schwer seyn wird, dasselbe darzuthun. — Da die Verkohlung sehr viel Zwiekohlenstoff liefert, so liegt schon die Möglichkeit nicht sehr fern, dafs Alkohol ein unmittelbares Produkt der trocknen Destillation seyn könnte; hierauf will ich jedoch keine Rücksicht nehmen und mich an näher gelegene Thatsachen halten. Man weifs nämlich aus genugsamer Erfahrung, dafs im lebenden Holze, besonders im Win-

ter und Frühjahre viel gährungsfähiger Zuckerstoff vorhanden ist. Am auffallendsten ist dies beim Ahorn und der Birke. Die Hölzer, die man zur Verkohlung verwendet, werden aber alle im Winter und Frühjahre geschlagen und dann mit ihrem Gehalt an süfsem Saft aufgeklaftert. Es kann nicht fehlen, dafs der darin enthaltene, nicht unbedeutende Zucker eine geistige Gährung eingeht, ungefähr wie dies das frische Heu thut, nachdem es einige Tage aufgehäuft gelegen. Der dabei sich bildende Alkohol mag nun freilich in der Luft verfliegen, sofern er nahe an der Oberfläche der Holzscheite sich befindet, nicht aber ebenso diejenigen Antheile, die tiefer im Holz eingeschlossen sind, und die darum entweder später zur Gährung gelangten, oder die in dem inneren Zellgewebe längere Zeit festgehalten werden. Ich will hiermit nicht gerade eine Behauptung aufstellen, aber Niemand wird verkennen, dafs hierin wenigstens grofse Wahrscheinlichkeiten liegen, und dafs davon die Gegenwart des Alkohols im Holzessig, wenn er darin erwiesen wird, unmittelbar und mit Konsequenz abgeleitet werden kann. Jedermann der mit der Holzverkohlung vertraut ist, weifs, dafs jeder Kohlmeiler, wenn er abgebäht wird, d. h. wenn er in diejenige Wärme zu gelangen anfängt, in welcher das im Holze präexistirende Wasser dampfförmig ausgetrieben wird, einen angenehmen geistigen Geruch von sich gibt, weit verschieden von dem später eintretenden unangenehmen brenzlichen Kohlrauche. Ich glaube dafs dies nichts Anderes ist als der der herankommenden Wärme weichende Alkohol, mit Wasser und etwas Rauch verunreinigt. In höherem Grade und deutlicher ausgesprochen findet dies bei den Kohlöfen statt. Die ersten Merkmale, an denen ein solcher zu erkennen gibt, dafs er warm zu werden beginnt, bestehen in einem, für mein Organ wenigstens, äufserst angenehmen feinen geistigen Geruche, der der eigentlichen Verkohlung

lange vorangeht und in einer Zeit eintritt, wo der Ofen noch nicht einmal Wasser von sich gibt, viel weniger empyreumatische Stoffe entwickelt; es kann also dieser Geruch nicht wohl ein Produkt der trocknen Destillation seyn, die noch nicht begonnen, sondern mufs sich nach höchster Wahrscheinlichkeit von einem Educte ableiten, dafs bei geringer Erwärmung schon flüchtig wird und meiner Meinung nach nichts Anderes ist, als der im Holze präexistirende und jetzt ausgetriebene wässrige Alkohol, eine Art Holzlutter. Man könnte nach meinem Dafürhalten sich eher wundern, wenn unter den Destillationsprodukten ein Antheil Alkohol fehlte, als umgekehrt wenn man ihn darin normal vorfindet: denn die Frage müfste sich unmittelbar erheben, was denn aus dem Zuckerstoffe des Holzes und dem bei der unausbleiblichen Gährung desselben entstandenen Alkohol geworden sey, der gerade so entstehen mufste, wie er aus zertretenen Trauben, Obst u. s. w. entsteht? Er wird sich in Essigsäure verwandelt haben, wird man mir vielleicht antworten. Ich will dies theilweise zugeben, aber auch nur theilweise. In der That könnte man davon einen Erklärungsgrund für einen Antheil der vielen Essigsäure ableiten, den die trockne Destillation des Holzes im Gegensatz mit der anderer organischer Substanzen liefert, die meist davon ungleich weniger geben, während sie doch alle andere Grundstoffe, wie Eupion, Mesit, Kreosot, Picamar, Paraffin u. s. w., ohngefähr in ähnlichem Verhältnisse ausgeben. Auch liefse sich bei dieser Annahme begreifen, warum bei langsamer Verkohlung der Erfahrung gemäfs ein an Essigsäure reicherer Holzessig gewonnen wird, als bei rascher Steigerung der Hitze. Die Essigsäure wäre dann nicht durchaus Produkt der trocknen Destillation, sondern zum Theil Educt aus dem Holze, in welchem sie auf solche Weise auch schon vor der Verkohlung vorhanden wäre. Dies kann aber nach meiner Meinung

durchaus nur zum Theil der Fall seyn. Jede Kapillarröhre des Holzes bildet für sich ein eigenes abgesondertes Gefäfs. In dem einen findet Vertrocknung statt, während ein anderes tieferes nafs bleibt, so weifs man z. B. dafs dicke eichene Wellen nie, in 100 Jahren nicht, im Innersten ganz trocken werden. In einzelnen mag also, wo Kontact genug mit der Luft stattfand, Essigsäure entstanden seyn, während in andern noch tiefern der Alkohol sich noch erhielt, wieder in andern wohl noch unveränderter Zucker vorhanden war. Ohnehin weifs man, dafs im geschlagenen Holze noch lange hinfort die Lebenskraft wirksam ist, so dafs es in jedem Stamme, ja in jedem Brette, im nächst darauf folgenden Frühjahre noch einmal sich regt, eine Vegetationszuckung macht, noch einmal fortzuwachsen sucht. So lange diese Kraft nicht ganz erstorben ist, können auch die noch feuchten Säfte in der Zersetzung bis zur Essigsäure noch nicht überall fortgeschritten seyn. Theilweise mufs also auch noch Alkohol zugegen seyn, eingeschlossen im Holze, wie der Wein in einem Holzfasse. Entwichen kann unmöglich aller seyn in der kurzen Zeit, die zwischen dem Holzschlagen und dem noch im feuchten Zustande vollzogenen Verkohlen desselben gemeiniglich inne zu liegen pflegt. Ist man also zu erwarten berechtigt, dafs er *dasein mufs*, so kann er sich nirgends anders finden, als gerade nur im Holzessige, mit welchem gemeinschaftlich er sich in den Kühlgefäfsen niederschlägt. Destillirt man nun den Holzessig vorsichtig und fängt die ersten bei geringer Wärme übergehenden Vorläufe für sich auf, so werden sie den Hauptbestandtheilen nach bestehen und bestehen müssen aus Mesit, Alkohol, Wasser, Essigsäure und einigen andern flüchtigen empyreumatischen Substanzen. — Die allgemeine Meinung, dafs der Holzgeist keinen Alkohol enthalte, dem er doch so aufserordentlich ähnlich sich zeigt, stützt sich bekanntlich hauptsächlich auf

den Umstand, dafs er mit Schwefelsäure behandelt keinen Aether geliefert hat. Diese Stütze zerliert aber ihre Haltbarkeit, so wie man nunmehr weifs, dafs er Mesit enthält, eine Substanz, welche eine grofse Verwandschaft zur Schwefelsäure hat, die nicht indifferent im Gemische sich verhält, sondern die Schwefelsäure occupirt, Zersetzungen und Verbindungen damit eingeht und in den Procefs der Aetherbildung störend eingreifen mufs. Das Ausbleiben des Aethers ist also nicht mehr räthselhaft und beweist nichts gegen die Gegenwart des Alkohols im Holzgeist. Als ich diese Ansicht bei der Naturforscher-Versammlung zu Breslau entwickelt hatte, kam mir Hr. Dr. Herrmann, der berühmte Entdecker des Cadmiums, mit einer Erfahrung zu Hülfe, die mir sehr erwünscht war. Er hat nämlich Holzgeist, der zuvor mit Kalk, Kohle u. s. w. möglichst gereinigt war, mit Bleizucker und Schwefelsäure behandelt und bei der Destillation ohne Anstand *Essigäther* erhalten, mit dem er dann durch Kali auf bekannte Weise Alkohol darstellte. Dieser Alkohol mufste also unsern jetzigen Kenntnissen nach aus dem Holzgeist entnommen seyn, was mit der Schwefelsäure, ihrer Einwirkung auf den Mesit wegen nicht gelingen konnte, das liefs sich durch wasserfreie Essigsäure, die auf jene nicht wirkt, ohne Anstand bewerkstelligen, und was ich als nothwendig durch Folgerung herausgebracht, hat Herr Herrmann durch Erfahrung bewährt.

Alle diese Gründe und Thatsachen glaube ich für hinreichend halten zu dürfen zur Begründung des Beweises, dafs in dem nach der Methode des H. Liebig dargestellten Holzgeist Alkohol einen wesentlichen Bestandtheil ausmachen müsse. Und steht dies fest, so folgt daraus unmittelbar weiter, dafs er auch einen guten Antheil Mesit enthalte. Denn der Mesit folgt dem Alkohol unmittelbar in die Chlorcalciumlösung.

Sollte hierüber auch irgend ein Zweifel obwalten, so kann er sehr leicht durch folgenden Versuch, den ich für ein sogenanntes Experimentum crucis halte, gehoben werden. Man löse Chlorcalcium in Alkohol bis zur Sättigung auf und tropfe nun Mesit hinzu. Nach den Grundsätzen, die für die Darstellung des Holzgeistes aufgestellt sind, müfste er sich abgesondert halten. Im Gegentheile wird man aber sehen, dafs er ohne allen Anstand aufgenommen wird und in jedem Verhältnisse ganz willig in die Mischung geht. Will man diesem noch Wasser zufügen, so steht auch dessen Aufnahme in jeder Menge kein Hindernifs im Wege, das kein Mesit abscheiden kann.

So folgt also, dafs auch der nach der Methode von Liebig dargestellte Holzgeist kein einfach näherer Grundstoff seyn kann, sondern ein zusammengesetzter Körper ist, und dafs er folglich überhaupt aus dem System gestrichen werden mufs. Zu weiterer Bestätigung dessen habe ich noch einen andern Versuch angestellt, der mehr unmittelbar auf den Nerv der Sache sich richtet. Ich habe in gereinigtem Holzgeist Chlorcalcium bis zur Sättigung aufgelöst und dann Mesit zugetropft. Er wurde ohne allen Anstand reichlich in die Mischung aufgenommen. Hier ist der Holzgeist dem Alkohol des vorigen Versuches substituirt. Die Bereitungs- und Reinigungs-Methode des Holzgeistes und Mesits nach Liebig ruht unmittelbar auf der Grundlage, dafs das Chlorcalcium sich mit Alkohol und Holzgeist, nicht aber mit Mesit verbinde und diesen ausscheide. In beiden letzten Versuchen scheidet es ihn nicht nur nicht aus, sondern nimmt ihn sogar noch auf, und mufs also überall da, wo es als Trennungsmittel angewandt wurde, durchaus unwirksam und irreführend gewesen seyn.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung des Herrn Dr. Reichenbach

von der

Redaction.

Es ist ein undankbar und widriges Geschäft, eine wissenschaftliche Arbeit der Kritik zu unterwerfen. Diese Arbeiten werden nicht unternommen des pecuniären Gewinnes wegen, sie geben keinen Anspruch auf Belohnung von Seiten des Staats; es sind uneigennützige Opfer, die einem erhabenen und schönen Ziele, die der Wahrheit gebracht werden. Der einzige und höchste Lohn dafür ist, sich der Wahrheit am meisten genähert zu haben; er liegt allein in der Anerkennung des redlichen Willens, des reinsten Strebens.

Nicht Jedermann fühlt sich zu der Prüfung berufen, wie weit dieser Zweck bei irgend einer Arbeit dieser Art erreicht worden ist: was bei dem Einen als Kleinlichkeitssinn, als Liebe zum Streit, als Neid und Verkleinerungssucht ausgelegt werden könnte, ist bei dem Andern eine übernommene Pflicht, welcher nachzukommen die Ehre der Wissenschaft und das Vertrauen erheischt, was man in ihn gesetzt hat. Ich weiſs nun nicht, wem diese Pflicht mehr obliegt als den Redactoren von Zeitschriften, die als Schildwachen ausgestellt sind, um das Gute so wie die Fehler zu signalisiren. Erfüllen sie diesen Beruf als Organe der öffentlichen Meinung nicht, so kann man wohl fragen, aus welchem Grunde sie sich an ihre Spitze stellen; der Abdruck und die Correctur der zugesendeten Abhandlungen kann unmöglich ihre Bestimmung seyn, denn dazu gehört weder Muth noch Selbstverleugnung, noch Kenntnisse oder ausgebreitete Erfahrungen.

Man fragt mich nach dem Nutzen dieser herben und rücksichtslosen Kritiken? man sagt mir: ist nicht jedes Handbuch der Richterstuhl dieser Arbeiten? Diese Ansicht ist falsch: die chemische Literatur ist nicht in den Handbüchern, sie ist in den Journalen enthalten; in den ersteren entscheidet die Ansicht eines Individuums und das Urtheil ist ohne Appel, aber die Journale stehen der Vertheidigung sie stehen der Rechtfertigung offen; indem sich hier nothwendig die Ansichten ausgleichen müssen, sind wir dem gemeinschaftlichen Ziele näher gekommen. Wie kann man blind gegen diese Kritiken, wie kann man verblendet über ihren Nutzen seyn. Die deutsche Literatur in der Chemie, dieses in Schmutz und Unrath verkümmerte Kind, der Verachtung aller Einsichtsvollen, der Verachtung des Auslandes preisgegeben, ist in wenigen Jahren durch reine und gesunde Nahrung zu einem Riesen emporgewachsen. In einem Theile des Auslandes, wo die Chemie zu einer Zeit auf der höchsten Stufe stand, ist jetzt die deutsche Literatur der Maasstab des Verdienstes geworden; der Sitz der öffentlichen Meinung ist nicht in diesem Lande, er ist in Deutschland, wohin er gehört. *) In Frankreich, wo noch vor wenigen Jahren die Meisterarbeit zweier Gelehrten, auf welche Deutschland stolz ist, mit den Abgeschmacktheiten einer Schülerarbeit in eine Linie gestellt wurde, würde dies jetzt auch die eifersüchtigste Selbstschätzung nicht zu thun wagen.

*) Er darf in Frankreich nicht seyn, wo die Zulassung einer neuen Thatsache, wo die Anerkennung des Verdienstes von dem Ausspruche einer Coterie abhängig ist; er kann in England nicht seyn, wo wahrhaft wissenschaftlicher Sinn nur in wenigen Individuen gefunden wird; er mufs bei uns seyn, wo die Stellung derer, welche die Wissenschaft pflegen, durch die Vertheilung in so viele Staaten eine absolute gegenseitige Unabhängigkeit bedingt, wo die Gunst des Einen keinen Vortheil, wo die Feindschaft des Andern keinen Schaden bringt.

Nicht jedes Auge ist für starkes Licht empfänglich, aber die, welche die Fähigkeit haben zu sehen, werden der Kritik an dieser Veränderung einen Antheil zuerkennen.

Hr. Reichenbach wird wohl überzeugt seyn, dafs die so eben vorausgeschickten Bemerkungen auf seine Arbeiten nicht die mindeste Beziehung haben und dafs es für uns weder einer Entschuldigung noch einer Beschönigung bedarf, wenn wir in dem Folgenden die wissenschaftliche Seite derselben öffentlich besprechen. Wir halten uns zuvörderst an seine neuesten Untersuchungen, durch welche er zu beweisen sucht, dafs eine Verbindung, welche er Mesit nennt, identisch mit dem Essiggeist, und dafs der Holzgeist ein Gemenge von Essiggeist mit Weingeist sey. Ueber die Unrichtigkeit des ersten Schlusses bedarf es keines Raisonnements. Der Essiggeist ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich, sein Siedpunkt ist 55,6° C., sein specif. Gewicht ist 0,7921 bei 18°.

Der Mesit ist nicht in allen Verhältnissen im Wasser löslich, im Gegentheil bedarf es *zwei Theilen Wassers, um 1 Theil Mesit aufzunehmen, er siedet bei 62° und hat bei 18° ein spec. Gewicht von 0,805.* Sie sind beide wesentlich verschiedene Körper, selbst wenn, wie Herr Reichenbach gezeigt hat, sie gegen 98 chem. Verbindungen sich gleich verhalten; wir dürften sie selbst dann nicht mit einander verwechseln, wenn die Elementaranalyse lehren würde, dafs sie eine gleiche Zusammensetzung besäfsen; sie wird aber im Gegentheil zeigen, dafs dies nicht der Fall ist.

Hr. Reichenbach sucht ferner zu beweisen, dafs der Holzgeist ein Gemenge von Essiggeist mit Weingeist sey. Eine Vergleichung des Siedpunkts und der Zusammensetzung dieser drei Körper reicht hin, um das Grundlose dieses Schlusses darzuthun:

Weingeist.	Essiggeist.	Holzgeist.	
52,18	62,52	54,753	Kohlenstoff
13,04	10,27	11,111	Wasserstoff
34,78	27,21	34,136	Sauerstoff

Bei einer oberflächlichen Betrachtung der Zusammensetzung dieser drei Körper scheint es nicht möglich zu seyn, daſs ein Gemenge von Essiggeist und Weingeist genau die Zusammensetzung des Holzgeistes haben könne.

Genau den Kohlenstoffgehalt des Holzgeistes würde in der That ein Gemenge von 3 Theilen Weingeist und 1 Th. Essiggeist durch die Elementaranalyse geben; man würde folgende Zahlen erhalten:

Kohlenstoff	54,76
Wasserstoff	12,32
Sauerstoff	33,02

Man sieht hier sogleich, daſs man, um dieses Gemenge in dem Holzgeiste als wahrscheinlich anzunehmen, in der Analyse des letzteren einen Fehler von 1,2 p. c. Verlust in dem Wasserstoffe voraussetzen muſs, einen Fehler, den ich für eine Unmöglichkeit halte. Suchen wir ein Gemenge, worin der Wasserstoff übereinstimmend ist, was bei 2 Theilen Essiggeist mit 1 Theile Weingeist der Fall ist, so gäbe die Analyse:

59,07	Kohlenstoff
11,16	Wasserstoff
29,77	Sauerstoff

Man würde in diesem Falle 5 p. c. Kohlenstoff mehr erhalten. Ich kann mir wohl denken, daſs man einwerfen wird, der Holzgeist enthalte neben Weingeist und Essiggeist noch einen dritten Körper, dem man diese Abweichungen zuzuschreiben habe. Dies wäre ein Einwand, der keine andere Absicht hätte, als eine individuelle Ansicht durch ein selbstgeschaffenes Nichts zu unterstützen; man hat ihn umsonst.

Man weiſs, daſs weder Holzgeist noch Essiggeist mit Schwefelsäure Aether liefert; ich habe ein Gemenge von 3 Theilen Weingeist mit einem Theile Essiggeist mit seinem doppelten Gewicht Schwefelsäure der Destillation unterworfen und im Anfange Essiggeist, und zuletzt ganz reinen Aether erhalten.

Man weiſs ferner, daſs in einem Gemenge von zwei ungleich flüchtigen Flüssigkeiten der Siedpunkt mit der Dauer des Kochens wechselt; der Weingeist siedet bei 80°, der Essiggeist bei 55,2°, der Holzgeist besitzt aber einen constanten Siedpunkt von 60°.

Diese Betrachtungen scheinen mir auf eine entscheidende Weise gegen die Voraussetzung, daſs der Holzgeist ein Gemenge von zwei ungleichen Verbindungen sey, zu sprechen. Wir wollen nun die Grundlagen der Schlüsse des Herrn Reichenbach näher beleuchten.

Derselbe sagt: der Saft von vielen Bäumen enthält im Frühjahr Zucker, dieser Zucker gährt und bildet Weingeist, in dem Innern mancher Holzhaufen trocknet das Holz nicht aus, der darin enthaltene Weingeist wird also eben so wenig wie das Wasser verdunsten, er wird bei der trocknen Destillation erhalten werden. Wir wollen zugeben, daſs das Holz im Frühjahre, wenn es im Safte steht und nicht im Herbste und Winter gehauen wird, wir wollen ferner zugeben, daſs zur Darstellung von Holzessig nicht mit Sorgfalt ganz trocknes Holz, sondern grünes gewählt wird, daſs ferner der Weingeist in diesem porösen Körper, während er dem Sauerstoff der Luft im Verhältniſs zu seiner Masse eine unendlich groſse Oberfläche darbietet, sich nicht in Essig verwandelt. Warum hat Herr Reichenbach, was ihm durch die Einrichtung, welche ihm zu Gebote steht, so leicht ist, nicht ein oder ½ Klafter Holz mit Wasser der Destillation unterworfen: wenn er alsdann auf diese 40 Centner nur

einen einzigen Gran Weingeist erhalten hätte, so würde jeder sagen müssen, Hr. Reichenbach ist von einer wohlbegründeten Thatsache ausgegangen; er hat es nicht gethan, weil er die positive Ueberzeugung hegte, daſs auf diesem Wege kein Weingeist erhalten werden kann.

Herrn Reichenbach die Gegenwart des Weingeistes in dem Holzgeiste zugegeben, schlieſst er ferner aus dem Verhalten des Essiggeistes zu einer Auflösung von Chlorcalcium in Weingeist, daſs man, obgleich Essiggeist im reinen Zustande kein Chlorcalcium aufzulösen im Stande ist, diese Körper einmal gemengt, durch dieses Mittel nicht trennen könne. Obgleich sich schlechterdings nicht begreifen läſst, daſs der Holzgeist ein Gemenge von Weingeist mit Essiggeist deshalb seyn soll, weil eine Auflösung von Chlorcalcium und Weingeist Essiggeist aufnimmt, so habe ich doch diesen Versuch einer Wiederholung für werth gehalten, hauptsächlich aus dem Grunde, weil es die einzige Thatsache ist, welche Hr. Reichenbach zu Gunsten seiner Schlüsse angewendet hat.

Wenn man etwas Essiggeist zu einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium in Weingeist setzt, so scheint er sich in der That damit in allen Verhältnissen vermischen zu lassen. Der Grund davon ergibt sich aber sogleich, wenn man mit der Quantität des Essiggeistes steigt; wenn mann auf 3 Volum. der gesättigten weingeistigen Auflösung z. B. 1 Vol. Essiggeist zusetzt, so sieht man nach kurzer Zeit, daſs eine groſse Menge Chlorcalcium in krystallisirtem Zustande abgeschieden wird, und bei Vermehrung des Essiggeistes kann man alles Chlorcalcium vollständig von dem Alkohol absondern. Es geht hier ganz dasselbe vor als wenn man eine gesättigte Auflösung von Zucker in Weingeist mit Aether mischt; der Zucker wird nämlich niedergeschlagen, indem sich der Aether mit dem Weingeist verbindet.

Wenn man aber die Auflösung von Chlorcalcium in Weingeist, der man ⅓ (so viel im geringsten Falle muſs nämlich der Weingeist enthalten, wenn die Elementaranalyse die Zusammensetzung der Holzgeistes geben soll) Essiggeist zugesetzt hat, mit einigen Tropfen Wasser mischt, so sieht man Weingeist und Wasser sich mit dem Chlorcalcium verbinden und das zugesetzte Volum Essiggeist auf dieser Auflösung schwimmen; wenn man diesen abgeschiedenen Essiggeist aufs neue mit Wasser mischt und wieder mit Chlorcalcium sättigt, so kann er keinen Weingeist mehr enthalten; denselben Schluſs muſs man natürlich umgekehrt machen.

Wir haben aber in dem rohen Holzgeist ein Gemenge von sehr viel Wasser mit wenig Holzgeist. Man wird ohne weitere Voraussetzungen schlieſsen können, daſs in diesem Gemenge durch Sättigung mit Chlorcalcium, mit dem flüchtigen Oele aller Essiggeist abgeschieden wird, wenn nämlich Essiggeist in dem rohen Holzgeist enthalten ist, was Herr Reichenbach nicht entfernt bewiesen hat.

Bei den meisten Verbindungen der organischen Chemie haben wir die scharfen und bestimmten Unterschiede in ihrem Verhalten nicht, wie bei anorganischen: gerade deshalb ist in diesem Theile der Chemie die Elementaranalyse das hauptsächlichste Mittel zur Untersuchung und zur Erkennung derselben. In der anorganischen Chemie ist sie der Schluſsstein der Untersuchung, in der organischen das wichtigste Reagens. Alle jene ungegründeten Behauptungen und Meinungen würden sich wie Nebel zerstreut haben, wenn Herr Reichenbach den Mesit analysirt und den richtigen Gesichtspunkt erkannt hätte, von welchem aus der Holzgeist, was seine Zusammensetzung betrifft, beurtheilt werden muſs.

Der Unbefangene würde schon aus der Farbe des Holzgeistes geschlossen haben, daſs er kein Weingeist seyn könne, dem Essiggeist beigemischt ist.

Ich kann den Nachtheil, den reellen Schaden, den dergleichen Schlüsse und Voraussetzungen der Wissenschaft bringen, durch ein Beispiel, welches vor mir liegt, beweisen: Ein junger Mann von vielen Fähigkeiten schickte mir für die Annalen eine Abhandlung zu, worin die Schlüsse des Hrn. Reichenbach zum Theil widerlegt, zum Theil berichtigt wurden. Ich begnüge mich, daraus die Hauptsache mit seinen Worten auszuziehen: »Herr Dr. Reichenbach hat unwiderleglich bewiesen, dafs das Holz eine gewisse Portion Weingeist enthält; er kann aber durchaus nicht in Frage stellen, dafs eine Portion dieses Weingeistes in Essigsäure übergeht. Bei der trocknen Destillation wirken beide auf einander und es entsteht *Essigäther;* der angenehme geistige Geruch bei beginnender Destillation ist entschieden dem Essigäther ähnlich und Herr Herrmann hat bei Destillation des Holzgeistes mit Schwefelsäure und Bleizucker zum grofsen Theil schon fertig gebildeten Essigäther erhalten. Ein Beweis, dafs dem so ist, wird durch ein experimentum crucis unwiderleglich dargethan, denn Essigäther, der kein Chlorcalcium auflöst, läfst sich in jedem Verhältnisse mit einer Auflösung von Chlorcalcium in Weingeist mischen, und der Holzgeist besitzt genau den mittleren Siedpunkt von Essigäther und Essiggeist; etwas Weingeist mufs man übrigens in dem Holzgeiste annehmen, denn reinen Essigäther und Essiggeist darin vorauszusetzen, wäre gegen alle Wahrscheinlichkeit; dieser Weingeist ist aber auch der Vermittler zwischen Wasser und dem Essigäther etc. etc.« Es würde Herrn Reichenbach sehr schwer werden, diese Behauptungen zu widerlegen.

Ich habe noch einen sehr wichtigen und entscheidenden Grund gegen die Voraussetzungen Herrn Reichenbachs, nämlich die Versuche des Herrn Dr. Herrmann zu berühren, und glaube, dafs sie aus demselben Gesichtspunkte be-

urtheilt werden müssen, wie die Mittheilungen eines meiner intimsten Freunde, welcher mir kürzlich schrieb, dafs er so glücklich gewesen sey, ein neues Metall in dem Uranpecherz zu entdecken und alle Anzeichen habe, ein Metall in zwei neue Bestandtheile zerlegen zu können. Ich liefs diese merkwürdige Entdeckung in den Annalen nicht abdrucken, so viel Interesse sie auch besafs, weil ich wufste, dafs mein Freund seine Versuche nicht einmal, sondern 6mal wiederholen würde, ehe sie zur Kenntnifs der Chemiker gelangen dürften; dies ist sehr gut gewesen: das neue Metall zeigte sich als eine Legirung von zwei bekannten, und die Idee der Zerlegung eines dritten wurde durch die Existenz einer neuen Chlorverbindung von sehr merkwürdigen Eigenschaften hervorgerufen.

So glaube ich nun auch, dafs wenn Herr Herrmann gewufst hätte, dafs Herr Reichenbach seine Versuche als ein argumentum ad hominem für eine individuelle Ansicht zu benutzen beabsichtigte, so würde er sie, was übrigens Hrn. Reichenbach eben so nahe lag, noch einmal oder zweimal wiederholt haben: wahrscheinlich hätte er alsdann gefunden, dafs seinen ersten Versuchen eine Täuschung zum Grunde lag. Selbst wenn man das Cadmium entdeckt hat, welche Entdeckung bekanntlich von Stromeyer, Kastner und Rolof getheilt wird, kann man sich irren.

Die *weitläuftige* Auseinandersetzung unserer Ansicht über die neuen Entdeckungen des Herrn Dr. Reichenbach ist zum grofsen Theil dadurch veranlafst worden, dafs wir alle so eben angeführten Gründe gegen seine Behauptungen ihm noch vor dem Abdrucke seiner beiden Abhandlungen mitgetheilt hatten. Da sie in seinen Augen das Gewicht nicht besafsen, was wir ihnen beilegten, so sehen wir uns mithin gezwungen, sie einer öffentlichen Beurtheilung zu unterwerfen.

J. L.

Analyse des ätherischen Oels des schwarzen Senfs

von

J. Dumas und J. Pelouze.

(Ausz. a. d. Ann. de Chimie et de Phys., Bd. 53.)

Das Senföl ist gewöhnlich gefärbt, kann aber durch blofse Rectification klar nnd farblos erhalten werden. So gereinigt siedet es bei 143° C. und besitzt bei 20° ein spec. Gewicht 1,015. Sein Geruch ist stark und durchdringend.

In Alkohol und Aether ist es leicht löslich; Wasser scheidet es daraus wieder ab. In der Wärme löst es eine grofse Menge Schwefel und Phosphor auf, welche sich beide beim Erkalten krystallinisch ausscheiden. Chlor greift das Oel unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure an. Alkalien bilden, wenn man sie damit erhitzt, unter Entwicklung grofser Quantitäten Ammoniak, Schwefel- und Schwefelcyan-Verbindungen. Es bildet sich hierbei noch ein dritter Körper, welchen man aber noch nicht isolirt erhalten konnte. Salpetersäure und Königswasser greifen das Oel stark an und bilden damit eine grofse Menge Schwefelsäure.

Der im Oel enthaltene Schwefel ward durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt und diese als schwefelsaurer Baryt bestimmt. 0,885 Oel gaben 1,300 schwefelsauren Baryt.

Der Stickstoff ward nach der, bei Gelegenheit der Analyse des Indigos beschriebenen Methode bestimmt. 0,894 Oel gaben 102,4 Cub. Cent. feuchten Stickgases bei 8° C. und 0,743 B. Std.

Der Wasserstoff u. Kohlenstoff wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt; man liefs das Gas aber vorher durch eine Röhre mit Bleioxyd streichen.

0,368 Oel	gaben	0,168	Wasser
0,845 —	—	0,381	—
0,502 —	—	0,905	Kohlensäure
0,423 —	—	0,776	—
0,355 —	—	0,644	—

Auf 100 Theile berechnet geben diese Resultate:

Schwefel	20,25
Stickstoff	14,45
Faserstoff	5,02
Kohlenstoff	49,98
Sauerstoff	10,30

Die grofse Anzahl der Elemente nöthigte uns, diese Analyse mehrmals zu wiederholen, da der geringste Fehler in der Bestimmung der 4 direkt bestimmbaren Elemente auf Rechnung des Sauerstoffs gekommen wäre; allein die Uebereinstimmung in unseren Analysen läfst uns mit Sicherheit die folgende Formel als richtig ansehen:

C	32	1224,3	49,84
H	20	125,0	5,09
N	4	354,0	14,41
O	5/2	250,0	10,18
S	5/2	502,9	20,48
		2456,2	100,00

Wir finden in dieser Formel 5 Atome des electronegativen Elementes, 5/2 Sauerstoff und 5/2 Schwefel, welche, wie man weifs, sich gegenseitig Atom für Atom ersetzen können. Es sind, wie einer von uns gezeigt hat, genau 5 Atome Sauerstoff im Nelkenöl enthalten; man möchte darnach glauben, dafs hier die allgemeine Formel der schweren Oele blos durch das Eingehen von Stickstoff in das Radikal und von Schwefel in das electronegative Element modificirt worden sey.

Wir bestimmten das spec. Gew. des Dampfs nach der Methode, die einer von uns bekannt gemacht hat und fanden

dasselbe = 3,40, was mit dem nach der Analyse Berechneten, = 3,37, nahe übereinstimmt.

Das Vorherrschen der elektronegativen Elemente in diesem Oele veranlaſste uns, Eigenschaften einer Säure an demselben zu suchen; da aber die oxydirten Basen es zersetzen, muſsten wir unsere Zuflucht zu Ammoniak oder Phosphorwasserstoffgas nehmen. Das letztere ist ohne Wirkung darauf, allein Ammoniak wird schnell davon absorbirt und es bildet sich ein neues in Wasser lösliches, vollkommen regelmäſsig krystallisirbares Produkt. Dieses Produkt ist jedoch kein Salz, denn weder durch Säuren noch durch Basen kann das Oel wieder daraus abgeschieden werden: es gehört eher zu der Familie der Amide. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daſs sich bei der Einwirkung des vollkommen trocknen Ammoniakgases auf das gleichfalls trockne Oel kein zweites Produkt bilde, wandten wir zur Darstellung der Ammoniakverbindung eine einfachere Methode an:

Man bringt das Oel mit einem Ueberschuſs von wässrigem Ammoniak zusammen; nach einigen Tagen ist das Oel vollständig verschwunden und es hat sich eine schöne Krystallmasse gebildet, welche man zur Reinigung wieder in Wasser löst, durch thierische Kohle entfärbt und krystallisiren läſst.

Die Krystalle sind glänzend weiſs, geruchlos und bitter. Sie schmelzen bei 70°, nähern sich in Gestalt einem Prisma mit rhombischer Basis, lösen sich in kaltem, leichter in heiſsem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen sind neutral und werden durch kein Reagens getrübt. Alkalien entwickeln in der Siedhitze Ammoniak daraus. Salpetersäure zerstört sie und bildet Schwefelsäure.

Wir haben die Analyse dieser Verbindung auf dieselbe Weise gemacht wie die des Oels. Wir hatten zwar schon gefunden, daſs sich das Ammoniak mit dem Oel in gleichem

Volumen verbinde, da aber die Analyse der Verbindung leichter ausführbar war als die des Oels, wollten wir sie mit Sorgfalt ausführen, um dadurch die des Oels zu controlliren.

0,760	Krystalle	gaben	0,930	schwefelsauren Baryt		
0,800	—	—	0,980	—	—	
0,500	—	—	101,6	C. Cent.	feuchten Stickgases bei 10,8° u. 0,775 B.	
0,162	—	—	32,0	—	feuchten Stickgases bei 11° u. 0,759 B.	
0,400	—	—	0,251	Wasser u.	0,635	Kohlensäure
0,430	—	—	0,265	—	0,665	—
0,545	—	—	0,277	—	0,695	—

Alles auf 100 berechnet gibt für die Zusammensetzung der Verbindung:

	Gefunden	Formel			Berechnet
Kohlenstoff	42,75	C 32	=	1224,3	42,43
Wasserstoff	6,90	H 32	=	200,0	6,93
Stickstoff	24,62	N 8	=	708,0	24,54
Sauerstoff	8,89	O 5/2	=	250,0	8,66
Schwefel	16,84	S 5/2	=	502,9	17,44
	100,00			2885,2	100,00

Man weifs, dafs im Allgemeinen 1 At. Säure zur Sättigung von 4 Volum. Ammoniak erforderlich ist und obgleich wir hier kein wirkliches Salz haben, läfst doch alles darauf schliefsen, dafs hier dieselben Verbindungsverhältnisse vorhanden sind. Die wahre Formel des Oels wäre demnach $C^{6} H^{10} N^{2} S^{5/4} O^{5/4}$ = 4 Vol. Oeldampf; die Formel der Krystalle aber $C^{16} H^{16} N^{4} S^{5/4} O^{5/4}$, was sich durch 4 Vol. Oeldampf und 4 Vol. Ammoniak ausdrücken läfst. Nach die- Formeln enthält das Senföl nur 5/2 At. electronegativen Elementes (Schwefel- und Sauerstoff): wenn man es mit einem Körper der unorganischen Chemie vergleichen wollte, so würde es seine Stelle neben der Phosphorsäure oder Arseniksäure erhalten.

Sobald es erwiesen ist, dafs der Indigo ein ternaires Radikal, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehend, enthält, so kann man sich über die Gegenwart eines ähnlichen Radikals im Senföl nicht wundern. Hinsichtlich des im Oele enthaltenen Schwefels kann man fast mit Gewifsheit behaupten, dafs er hier eine gleiche Anzahl Atome Sauerstoff vertritt.

Ueber die salzigen Bestandtheile der Beeren des Gerbersumachs

von

Dr. J. B. Trommsdorff.

Der Gerbersumach (Rhus coriaria Linn.) ist ein allgemein bekannter Strauch, der sehr häufig als Zierde in Anlagen vorkommt, mit dem schlechtesten Boden vorlieb nimmt und stark wuchert. Die jüngeren Zweige und Blätter desselben werden gemahlen und kommen in dem Handel unter dem Namen *Smack* vor, als ein sehr brauchbares Gerbematerial.

Die rothen Beeren oder Früchte dieses Strauchs zeichnen sich durch einen ziemlich sauren etwas zusammenziehenden Geschmack aus. Als ich vor etwa 46 Jahren diese Beeren einer Untersuchung unterwarf, erhielt ich daraus ein saures Pflanzensalz, das ich irriger Weise für Weinstein hielt. Ich kann jetzt diesen Irrthum berichtigen, da ich dieses Jahr eine neue Untersuchung desselben vorgenommen habe, und zwar mit einer beträchtlicheren Quantität der Beeren.

Die Säure dieser Beere ist nämlich Aepfelsäure, vorzüglich mit Kalk zum sauren Salze verbunden, dann findet man auch einen sehr geringen Theil dieser Säure als äpfelsaures Kali darin. Vorzüglich sauer schmecken die Haare der Beeren.

Unter den salzigen Theilen findet sich auch eine Spur Chlorcalcium und schwefels. Kali (vielleicht zufällig), ferner enthalten sie viel Gerbestoff und einen rothen Farbestoff u. s. w.

Man kann sich dieser Beeren mit Vortheil zur Darstellung einer reinen Aepfelsäure bedienen, die sich daraus ohne grofse Schwierigkeit darstellen läfst. Man übergiefst die von Stielen befreieten Beeren in einem steinzeugnen Topfe mit kochendem Wasser, läfst sie damit eine Viertelstunde in Berührung und bringt dann Alles auf einen leinenen Spitzbeutel, worauf eine sehr sauer schmeckende roth gefärbte Flüssigkeit abläuft. Die zurückbleibenden Beeren übergiefst man noch 3—4 Mal mit siedendem Wasser und wirft sie dann weg.

Sämmtliche Flüssigkeiten werden in einer Porcellanschale gelinde verdunstet, wobei sich etwas Extraktabsatz scheidet, wieder filtrirt und abermals verdunstet. Jetzt krystallisirt eine ziemliche Quantität eines sauer schmeckenden Salzes heraus, das nach dem Abspülen mit Wasser eine weifsgraue Farbe besitzt und sehr sauer schmeckt. Man fährt mit dem Verdunsten so lange fort, als man noch Krystalle erhält. Die spätern Anschüsse sind natürlich weit gefärbter als der erste und enthalten auch eine geringe Menge äpfelsaures Kali, wiewohl der gröfsere Theil derselben, so wie der erste Anschufs aus saurem äpfelsaurem Kalk besteht.

Endlich bleibt eine dickliche, noch sehr sauer, zugleich aber auch zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit zurück, aus der man keine Krystalle mehr erhält. Die weitere Behandlung derselben werde ich weiter unten angeben.

Um nun die erhaltenen Krystalle zu reinigen, kann man sie zerreiben, mit gereinigter Thierkohle versetzen und kochend auflösen; dadurch aber erleidet man einen Verlust. Die Kohle ist ganz entbehrlich, indem durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren ganz reiner saurer äpfelsaurer Kalk in farblosen Krystallen erhalten werden kann.

Die Aepfelsäure erhält man nun aus diesem Salze rein, wenn man es in Wasser löset, durch kohlensaures Kali den Kalk fällt und nun durch eine Auflösung von essigsaurem Blei zersetzt. Man erhält das äpfelsaure Blei als einen Niederschlag, der getrocknet einen Glanz besitzt und blendend weifs ist. Geschieht die Fällung heifs, so nimmt der Niederschlag beim Abkühlen die Gestalt von glänzenden Schüppchen an. Nachdem man den Niederschlag auf einer Leinewand gesammelt, von der Flüssigkeit durch Ablaufen und Ausdrücken befreit und durch einiges Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt hat, verbreitet man ihn im Wasser und zersetzt solchen durch hineinströmendes hydrothionsaur. Gas, sondert das Schwefelblei ab, und läfst die farblose saure Flüssigkeit verdunsten; sie liefert die reine Säure in warzenförmigen aus nadelförmig zusammengehäuften Krystallen, die an der Luft zerfliefsen.

Obgleich die erhaltene Säure keiner Elementaranalyse unterworfen wurde, ergab sie sich doch unbezweifelt als reine Aepfelsäure zu erkennen.

1. Ihr Geschmack war rein sauer, dem Geschmack der reinen Aepfelsäure gleich.

2. Im Platintiegel verbrannte sie vollständig.

3. Die Auflösung derselben im Wasser trübte die Barytsalze nicht, und wurde weder von Schwefelsäure, noch von Oxalsäure getrübt.

4. Mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurer Silberauflösung versetzt; entstand ein weifser körniger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen im Porcellantiegel bei dem Erhitzen sich bald zersetzte und ganz weifses metallisches Silber zurückliefs, das als eine dünne Schicht den Tiegel überzog und fest safs. Das äpfelsaure Silber löste sich im kochenden Wasser auf, gab aber keine Krystalle, sondern die Auflösung schwärzte sich beim Verdunsten und

gab metallisches Silber. Liebig machte zuerst darauf aufmerksam, und es verdient diese Erscheinung besonders beachtet zu werden, da sie ein gutes Unterscheidungszeichen der Aepfelsäure von der Citronensäure ist.

5. Kohlensaure Talkerde löste sich sehr leicht in der erwärmten wässrigen Lösung der Säure auf und gab bei dem gelinden Verdunsten durchsichtige Krystalle, die nach dem Trocknen an der Luft undurchsichtig wurden.

6. Zinkoxyd ward von der Säure leicht und reichlich aufgelöst; die Auflösung gab beim Verdunsten Krystalle, die von dem äpfelsauren Zink nicht verschieden waren. Sie wurden in der Wärme undurchsichtig, ohne zu zerfallen.

7. Wurde die Säure mit Ammoniak neutralisirt, dann noch ein Zusatz von Säure zugegeben und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirten durchsichtige, vierseit. Säulen, die im Alkohol völlig unlöslich waren.

8. Wenn die Säure wieder mit Kalk neutralisirt, dann ein starker Zusatz freier Säure zugegeben wurde, so krystallisirte die Flüssigkeit bei dem Abkühlen in durchsichtigen, gedrückten, sechsseitigen Säulen, die mit zwei Flächen zugeschärft waren, sehr sauer schmeckten und sich bei der mittleren Temp. in 50 Th. Wasser lösten, in kochendem Wasser leichter löslich waren und daraus beim Abkühlen anschossen.

9. Wurde die Säure mit Kali gesättigt, so lieferte sie ein nicht krystallisirbares sehr auflösliches Salz.

Aus diesen Erscheinungen ergibt sich die Identität der Säure mit der Aepfelsäure.

Ich habe vorhin erwähnt, dafs wenn sich kein saurer äpfelsaurer Kalk mehr ausscheidet, eine dicke saure Flüssigkeit zurückbleibt. Wenn man diese mit etwas heifsem Wasser verdünnt, und mit einer Schicht Alkohol übergossen eine Zeitlang ruhig stehen läfst, so setzt sich noch etwas von dem sauren Pflanzensalze ab, jedoch in einem sehr unreinen Zu-

stande; die Flüssigkeit bleibt aber noch immer sehr sauer schmeckend, weshalb zu vermuthen, daſs in derselben noch eine ziemliche Quantität Aepfelsäure vorhanden. Ich versuchte, diese auf folgende Art zu scheiden. Es wurde nämlich die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit essigsaurer Bleiauflösung gefällt, wodurch ein reichlicher Niederschlag erfolgte. Die davon abgesonderte Flüssigkeit war gelb gefärbt und wurde weggegossen, der Niederschlag aber, der eine graue Farbe besaſs, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet.

Hierauf ward derselbe fein zerrieben und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, und allmälig in kleinen Antheilen Schwefelbaryum zugesetzt. Ich hoffte auf diese Art hier die Aepfelsäure eben so rein zu erhalten wie sie Liebig aus dem Vogelbeersafte darstellte, allein es gelang nicht. Ich setzte Schwefelbaryum so lange hinzu, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt ward, allein die Flüssigkeit, die anfangs rothbraun gefärbt war, blieb dunkelbraun. Nachdem sie filtrirt worden, röthete sie zwar noch das Lakmuspapier, schmeckte aber äuſserst zusammenziehend und bestand gröſstentheils aus Gerbestoff und einem färbenden Extraktivstoff.

Besser gelang die Bearbeitung dieser Flüssigkeit auf folgende Art: sie wurde, als sich nichts mehr durch Krystallisation daraus abscheiden lieſs, mit Wasser verdünnt und mit einer heiſsen Auflösung von thierischem Leim versetzt. Es schied sich eine bedeutende Menge Gerbestoffleim als eine zähe, in warmem Zustande elastische Masse ab. Indessen blieb ein Theil des Niederschlags in der Flüssigkeit schwebend und wollte sich durchaus nicht absetzen, auch ging die Flüssigkeit trübe durch ein Filter; sie wurde deshalb mit etwas Eiweiſs zusammengerührt und rasch bis zum Sieden erhitzt, worauf sie sich klärte, und jetzt durch ein wollenes

Tuch geseihet völlig klar durchlief. Sie hatte jetzt allen zusammenziehenden Geschmack verloren, reagirte nicht mehr auf Eisensalze und eben so wenig auf Hausenblasenlösung, war zwar gelb gefärbt, schmeckte aber rein sauer. Durch gelindes Verdunsten, und nachherigen Zusatz von Alkohol gab sie noch eine beträchtliche Menge sauren äpfelsauren Kalk in gefärbten Kryställen aus; durch wiederholtes Lösen im Wasser und Umkrystallisiren wurde derselbe aber in völlig weifsen durchsichtigen Krystallen erhalten.

Da der Gerbersumach sehr gemein ist und eine grofse Menge Früchte trägt, so verdient derselbe zur Gewinnung der reinen Aepfelsäure benutzt zu werden, da sich dieselbe aus den Sumachbeeren fast noch leichter als aus den Vogelbeeren darstellen läfst, wiewohl Liebigs Verfahren sie aus letzteren rein zu gewinnen, ebenfalls sehr zweckmäfsig ist.

Ueber das Baregin

von

Longchamp.

(Auszug a. d. Journal de Chim. médic., IX. 600.)

Mit dem Namen *Baregin* bezeichnete Longchamp eine Materie, die er zuerst in den Wässern von Barèges fand und die Anglade sehr uneigentlich *Glairin* nannte.

Das *Baregin* war seit allen Zeiten in den schwefelhaltigen Thermen bekannt, unter dem Namen *fettiger Materie der Mineralwässer.* Chaptal und mehre andere Chemiker zeigten, dafs diese Substanz Azot enthalte, weshalb sie bald mit dem Namen *thierische Materie,* bald mit dem: *thierisch vegetabilische Materie der Mineralwässer* bezeichnet wurde.

In seinem reinsten Zustande hat das Baregin das Ansehn

des von Kalbsfüſsen bereiteten Gelées; es ist völlig farblos und geruchlos, und leidet an der Luft keine Veränderung. Es enthält 0,98 Wasser und 0,02 fester Materie, erfordert über 100,000 Wasser zur Auflösung: in Salpeter-, Salz-, und Essigsäure löst es sich sehr wenig; auch in kaustischen Alkalien löst es sich nur wenig auf. Der trocknen Destillation unterworfen gibt es Oel, kohlensaures Ammoniak und einen reichlichen schwer einzuäschernden kohligen Rückstand.

Das Baregin ist in den Mineralwässern stets im Zustande der Auflösung enthalten und scheidet sich durch Verdunsten daraus ab. Man findet es daher auch nie im Wasser suspendirt, wohl aber an den Wänden der Reservoirs, doch nur an den Stellen, die zu Zeiten vom Wasser bedeckt und zu Zeiten davon entblöst sind, nie an den stets mit Wasser bedeckten Stellen. Es bildet bisweilen eine 2 — 3 Zoll dicke Lage, wie z. B. im Reservoir der grande douche de Barèges.

Das Baregin ist oft gefärbt vom Hellgrauen bis zum Dunkelgrauen und selbst schwarz. Diese Färbung ist nach Longchamp nicht zufällig, rührt z. B. nicht von den Wänden her, auf welchen das Baregin sich abgelagert hat, sondern wird durch eine elementare noch nicht genug studirte Reaction bewirkt.

Beim Ausfliefsen eines Thermalwassers an der Luft erscheint das Baregin nicht mehr als ein Gelée, sondern als lange weiſse, im Wasser schwimmende Filamente. Wenn ferner das Mineralwasser mit gewöhnlichem Wasser sich mischt, so färben sich die Filamente grün; das grün gefärbte Baregin erhält diese Farbe durch den Sauerstoff der im Wasser enthaltenen Luft. Aus diesem Grunde hält Longchamp die thier. vegetabil. Materie, welche man in dem Wasser von Vichy und jedem andern Thermalwasser findet, für verändertes Baregin, und glaubt, daſs sie in allen Thermalwässern, auch von der verschiedensten Natur vorkomme.

Zwei Unzen Baregin im Gallertzustande, die seit 5—6 Monaten in einem nicht verschlossenen Glase aufbewahrt waren, unter zuweiligem Zusatz von Wasser, um sie auf derselben Hydratstufe zu erhalten, war auf ihrer mit der Luft in Berührung sich findenden Oberfläche durchaus nicht verändert, im Gegentheil war das Baregin vom Boden aus nach und nach gefärbt und bis zu 9 — 10 Linien unterhalb der Oberfläche völlig schwarz. Die obere Lage war aber niemals gefärbt. Als die schwarze Färbung ihr Maximum erreicht hatte, verschwand sie allmälig und die Materie wurde wieder farblos wie zuvor. Das Baregin, als Gallerte oder in Wasser verbreitet, erleidet also an der Luft keine Veränderung, selbst nicht in mehren Monaten. Hierzu aber muſs es von allem Mineralwasser sorgfältig befreit seyn, denn dieses bestimmt seine Fäulniſs. Alle schwefelhaltigen Thermalwässer wenn sie lange Zeit, selbst in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, erhalten deshalb einen unangenehmen Geruch.

Das Baregin, welches Longchamp zu seinen Versuchen gebrauchte, war unter Alkohol aufbewahrt, und war durch häufiges Auswaschen mit Wasser von demselben befreit. In einer mäſsigen Wärme verliert das Baregin sein Wasser, ohne einen Geruch zu verbreiten; seine sehr dünnen Häutchen bilden eine Art Netz, welches in seinen Zellen das Wasser einschlieſst. Getrocknet und auf glühende Kohlen gebracht, stöſst es einen Geruch nach schwefliger Säure aus, darauf den nach brennendem Horn. Bei der Destillation sublimirt davon Schwefel; es entwickelt sich gelbes penetrant riechendes und ein anderes dickes schwarzes Oel, endlich viel kohlensaures Ammoniak, und eine schwach alkalisch reagirende Kohle bleibt zurück, welche die Hälfte des Gewichts des Baregins beträgt.

Wasser nimmt nur Spuren von Baregin auf, die jedoch

hinreichen, ihm einen bestimmten Charakter zu ertheilen: nämlich beim Schlagen mit einem Glasstabe wird es schäumend, wie ein wenig Gummi haltiges Wasser.

Unter Alkohol hält sich das Baregin sehr gut. 47 Grm. Alkohol, die 8 Jahr lang über Baregin gestanden, hatten 9 Milligrm. davon aufgelöst.

Durch Kochen mit Salpetersäure gibt das Baregin eine gelbe Auflösung, die Bitter und Oxalsäure enthält.

Longchamp hält das Baregin für eine eigenthümliche Materie, die einige Analogie hat mit dem Fibrin.

Bemerkungen über eine Art organischer Materie, die sich in Schwefelquellen findet

von

Carl Daubeny,

Dr. med., Mitgl. der Königl. und der Linn. Soc., Prof. der Chemie zu Oxford.

Vorgel. vor der Linn. Soc. zu Lond. am 7. Juni 1831.

(Aus dem Engl. in *Transact. of the Linnean Soc.* XVI. (Lond. 1833) p. 587—597, übersetzt u. mitgeth. von C. T. Beilschmied in Ohlau)

Das häufige Vorkommen dieser Substanz, welche nach Aussehen und chemischen Eigenschaften animalischen Ursprunges zu seyn schien, die medicinische Wichtigkeit, die man oft ihrer Gegenwart beilegte, und die zu ihrer Erklärung aufgebrachten Theorien vermögen es, Untersuchungen über ihre Natur ein Interesse zu verleihen.

Obgleich gegenwärtige Mittheilung nur für wenig mehr gelten mag als für Bestätigung dessen, was Saussure *) darüber in Bezug auf die heissen Quellen von Aix in Savoyen

*) S. *Journal de Physique* für 1790 p. 410.

und Dillwyn*) über die kalten in England gesagt haben, so wird doch eine gröſsere Gewiſsheit darüber, wie sie durch eine Untersuchung mehrerer Thermalwässer in Frankreich im Sommer 1820 gewonnen ward, nicht überflüssig scheinen, wenn man bedenkt, wie ungeachtet der Angaben obengenannter Forscher, rohe Begriffe und irrige Hypothesen über diese Ablagerung in Gang gekommen, die über ihre Natur und Ursprung einen Schleier des Geheimnisses warfen.

Dies veranlaſste mich, der Societät eine Zeichnung vorzulegen, welche das Aussehen einer organischen Substanz, die ich letzten Sommer an der heiſsen Quelle zu Greoulx in der Provence (Dept. des Basses Alpes) erlangte, unter einem Amici'schen Mikroskope gesehen, darstellt. Diese Materie fand sich überall auf dem Pflaster der Badezimmer, wo es dem Sprützen des Thermalwassers ausgesetzt war, welches man dort, behufs der topischen Bäder oder der Douche, gewöhnlich in einem steten Strome aus einer offenen Röhre herabflieſsen läſst. **)

Die in Rede stehende Substanz hat, mit bloſsen Augen betrachtet, eine grünliche Färbung und scheint aus Bündeln von Fäden zu bestehen; unter dem Mikroskope aber werden letztere zu langen cylindrischen Röhren vergröſsert, welche meistens durchsichtig und in Glieder getheilt sind, deren Länge und Durchmesser fast gleich erscheinen und mit einer dunkeln *(darkish)* Flüssigkeit gefüllt sind, während die Zwischenräume *(intervening spaces)* beinahe farblos sind. Dieses Ansehen läſst sich vielleicht so erklären, daſs man eine doppelte Röhre annimmt, die äuſsere durchsichtig und durchaus ununterbrochen, die innere aus Gliederungen bestehend, die mit einer gefärbten Materie gefüllt und von einander geson-

*) Dillwyns *British Confervae* p. 54.

**) Die Zeichnung ist in der Bibliothek der Linnäischen Societät niedergelegt.

dert sind, übereinstimmend mit dem allgemeinen Baue der Conferven, wie Bory de St. Vincent *) und Andere ihn beschrieben haben. Diese nämlichen Fäden sind zuweilen so gegen einander gestellt, daſs sie ein sternförmiges Ansehen von gröſserer oder geringerer Regelmäſsigkeit zeigen.

In Fig. 5 der die *Arthrodiae* darstellenden Tafel im 2ten Bande des *Dictionnaire classique d'histoire naturelle* sieht man eine *Oscillatoria* abgebildet, deren Fäden groſsentheils auf dieselbe Weise angeordnet sind, und Vaucher hat in seinem Werke über *Confervae* **) unter dem Namen *Oscillatoria major* eine Form abgebildet, die der unter dem Mikroskope in meinem Exemplare entdeckten cylindrischen Röhre sehr ähnlich ist. Nun ist diese besondere Oscillatorien-Art eine von denen, die Saussure in den heiſsen Quellen von Aix bei Chambery gefunden, und die dort in den Kanälen und Cisternen der Bäder eine Ablagerung veranlaſst, welche ungeachtet der durch diesen groſsen Naturforscher längst gegebenen Erklärung noch heutigen Tages der Gegenstand vieler Grübeleien und des Bewunderns ist.

Das Mineralwasser von Greoulx gleicht ziemlich dem von Aix, indem es ein heiſses Schwefelwasser ist, von 31° Réaumur Temperatur, und nach dem vom Eigenthümer des Bades gedruckt gegebenen Berichte folgende salzige Bestandtheile in 1 Pinte ***) enthält:

Kochsalz	12,25	Gran
salzsaure Magnesia	1,75	—
schwefelsauren Kalk	1,66	—
kohlensauren Kalk	3,00	—
	18,66	Gran

*) *Dict. classique d'hist. nat.* — Artikel: »*Arthrodiées.*«

**) Genf, 1803.

***) Wohl *französische* Pinte = 32¾ Unzen? nicht englische, die kaum halb so groſs. Anm. d. Uebers.

Die im Wasser von Greoulx befindliche Quantität organischer Materie wird in der erwähnten Shrift auf nicht weniger als 6,66 Gran in 1 Pinte geschätzt; aber der gröſsere Theil muſs im Wasser bloſs schwebend gewesen seyn, denn eine Portion Wasser, die ich an Ort und Stelle aufnahm, gab nach dem Abdampfen zur Trockne nur schwache Spuren von Ammonium oder von irgend einer animalischen oder vegetabilischen Materie.

Eine durchaus der Materie von Greoulz ähnliche Substanz wurde in der analogen Thermalquelle zu Digne in demselben Departement gefunden. Ich traf sie wie am vorigen Orte überall da an, wo das Wasser auf den Fuſsboden des Bades tröpfeln konnte.

Bei der Untersuchung unter Amici's Mikroskope zeigte sie eine faserige Struktur, wobei die Fäden so verflochten waren, daſs sie eine Art Netzwerk bildeten. Diese Fäden zeigten unter einer stärkeren Vergröſserung dasselbe Ansehen von Röhren mit Granulirungen, wie jene vom vorigen Orte.

In den heiſsen Quellen, welche in den Pyrenäen so häufig sind, sammelte ich mehrere Proben dieser nämlichen organischen Materie, und bemerkte, daſs wenn die Quelle, woraus ich sie erlangt, mit Schwefelwasserstoffgas geschwängert war, ihr Ansehen sich dem der oben beschriebenen näherte.

So kommt zu Arles, im Departement der östlichen Pyrenäen, südlich von Perpignan, eine reichliche Ablagerung organischer Materie vor, welche, unter dem Mikroskope untersucht, eine röhrige Structur zeigt, in welcher jedoch die Granulationen nicht sehr unterscheidbar sind.

Zu Barèges, einer der kräftigsten Schwefelquellen, wird eine Substanz in den Wasserröhren und Behältern gesammelt, die aus einem Haufen kleiner durchscheinender unregelmäſsiger Bläschen zu bestehen scheint, welchen gewisse dunkel

gefärbte rundliche Körper untermengt sind, die denselben Bläschen gleichend, nur durch eine ihr Inneres füllende Art von Materie dunkel gemacht erscheinen. Da indessen sich Zeichen der Zersetzung an dieser Materie darboten, als ich sie zuerst dem Mikroskope unterwerfen konnte, so hielt ich es für unnütz, eine Zeichnung von dem, was sich so darstellte, zu nehmen, — und ich erwähne der Sache hier nur, um den allgemeinen Satz aufzustellen, daſs die eiweiſsartig oder schleimig aussehende, *Baregine* genannte Substanz, welche man in so vielen warmen Schwefelquellen antrifft, ihren Ursprung dem Wachsthume von *Conferven* verdankt.

Diese Behauptung ist durch einen ausgezeichneten Chemiker zu Montpellier, den Professor Anglada, bestritten worden, welcher mit der Herausgabe einer vollständigen Beschreibung der warmen Schwefelwässer von Roussillon *) beschäftigt ist, worin er sich bemüht zu zeigen, daſs die Baregine als ein chemisches Erzeugniſs betrachtet werden müsse, welches in den Wässern bei ihrem Entspringen aus der Erde in Auflösung gehalten, und wenn sie mit der äuſseren Luft in Berührung komme, aus ihnen abgesetzt werde.

Andere hingegen, und unter ihnen der berühmte Vauquelin, neigten sich zu der Meinung, daſs die fragliche Substanz aus den in den Felsen, wodurch das Mineralwasser seinen Durchgang fand, vorhandenen organischen Resten ausgezogen worden sey mittelst der hohen Temperatur, welche das Wasser vor dem Hervortreten besitze, so wie Gallert aus Knochen durch Wasser unter einem hohen Drucke ausgeschieden werde, — eine Annahme, die unglücklicherweise mit der geologichen Stellung vieler dieser Quellen unvereinbar ist, welche nämlich aus Granit oder andern Fels-

*) *Memoires pour servir à l'Histoire générale des Eaux miner. etc.* Zwei Bände sind bereits erschienen.

arten entspringen, die durchaus ohne alle Spuren von Organischem sind.

Die Wahrscheinlichkeit dieser chemischen Theorien zu erwägen wird noch Zeit seyn, wenn erst irgend eine Probe der fraglichen Substanz uns zugekommen seyn wird, worin in keinem Theilchen Zeichen einer organischen Structur zu erkennen seyn werden; — für *jetzt* genügt es zu bemerken, daſs, weil an allen Orten, wo ich sie gesammelt habe, wenigstens der gröſsere Theil der Masse aus einer Anhäufung von *Confervae* oder *Oscillatoriae* gebildet erschien, wir nicht Anstand nehmen dürfen, das Ganze dem raschen Wachsthume dieser organischen Wesen zuzuschreiben, wobei die Temperatur und Beschaffenheit der genannten heiſsen Quellen mitwirkend seyn mögen.

Ich bin glücklicherweise im Stande, diesen Schluſs mit der Autorität des Professor De Candolle zu bekräftigen, welcher mich versichert hat, daſs er früher die schleimige Materie, welche von den Wässern zu Valdieri in Piemont — einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Thermalquelle — abgesetzt wird, untersucht und sich vollkommen überzeugt hat, daſs das Ganze von Körpern, die einst Organisation besessen, abzuleiten ist, indem er die mannichfachen Zustände der Zersetzung und der Veränderungen, welche die verschiedenen Theile derselben Ablagerung darbieten, und zwar von einer völlig der einer *Conferva* ähnlichen Structur an bis zur gallertartigen Masse, worin keine Unterscheidung von Theilen mehr sichtlich ist, prüfend verfolgt hat.

Es ist in der That von Anglada, Gimbernat und von Anderen, welche dieses Phänomen bemerkt haben, erwähnt worden, daſs ein Theil der in Rede stehenden Substanz in diesen Wässern chemisch aufgelöset ist; und obgleich ich diese Angabe nicht als eine allgemeine Wahrheit bestätigen kann, so habe ich doch selbst gefunden, daſs die hei-

ſser Wässer von Aix in Savoyen und die von Chaudes-aigues im Departement Cautal in Frankreich, selbst wenn sie sorgfältig filtrirt und vollkommen durchsichtig sind, Spuren einer Substanz dieser Art zu zeigen beginnen, sobald sie (durch Abdampfen) concentrirt werden.

Dieses beweiset aber nur, daſs die aus solchen Quellen herrührende schleimige Materie in Wasser löslich ist *) und daſs das Wachsen dieser Körper nicht nur in den Behältern, die das Wasser aufnehmen, nachdem es aus der Erde zu Tage gekommen. sondern auch in den unterirdischen Kanälen, durch welche es bis zu Erreichung der Oberfläche seinen Weg nimmt, stattfindet: — eine Ansicht, die man ohne Schwierigkeit annehmen und sobald man sich an das üppige Wachsen vieler zu den untern Klassen der Thiere und Pflanzen gehörigen Species an gleichfalls von Licht und äuſserer Luft abgeschnittenen Stellen erinnert. — Auch wenn man die Substanz, welche Gimbernat *Zoogen* nennt, in ihren Merkmalen mit diesem Erzeugnisse der pyrenäischen Wässer übereinstimmt, (und ich vermuthe, daſs dieses der Fall ist, weil er auch Aix in Savoyen unter den Oertern aufführt, wo er sie gefunden) dürfen wir nicht verlegen seyn um die Erklärung des Umstandes, den er anführt, daſs er sie nämlich in den Thermalwässern von Ischia, oder selbst in jenen nur temporären Quellen gefunden hat, welche durch die Verdichtung des vom Vesuv entwickelten Dampfes erzeugt worden. **)

Ich habe selbst das Wasser gesammelt, welches aus den Oeffnungen *(spiracles)* einiger Vulkane, wie am Aetna, auf

*) Während des Processes der Abdampfung scheint sie eine chemische Veränderung zu erleiden: denn sie ist nicht ferner lösbar in Wasser, wenn sie einmal davon getrennt ist.

**) *Bibliothèque universelle*, Tom. XI p. 410. — Er vermeint, daſs die thierische Materie mit dem Dampfe in Dunstgestalt mit in die Höhe geführt werde.

der Insel Volcano und in der Solfatara von Puzzuoli hervorkommt und habe bemerkt, dafs es in der Regel vollkommen rein war, abgesehen von einer leichten Anschwängerung mit entweder Schwefelwasserstoff, oder schwefliger Säure oder Salzsäure, und dafs es gänzlich frei von irgend einem Bestandtheile war, welchem ein thierischer oder vegetabilischer Ursprung zugeschrieben werden könnte.

Von der *Zoogen*-Ablagerung an solchen Orten mufs oder kann man daher ohne Schwierigkeit vermuthen, dafs sie durch die rasche Erzeugung gewisser *Oscillatoriae* oder anderer mit ihnen vereinigter lebenden Körper, unter der eignen Begünstigung der Temper. und chemischen Beschaffenheit des Wassers von solchem Ursprunge entstanden ist.

Um die Unmöglichkeit davon, dafs die organische Materie nur, nach Professor Anglada's Ansicht, aus einem Zustande chemischer Auflösung frei geworden sey, darzuthun, mufs ich anführen, dafs sie zu Arles in Roussillon (in den schon genannten Thermen) in grofsem Ueberflusse in Flokken dem Felsen anhängend vorkommt, mit welchem die heifse Quelle bei ihrem ersten Entspringen aus der Erde in Berührung kommt: nun ist dieser Fels hoch unter solchem Winkel übergeneigt, dafs ein auf dem Wasser abgesetzter Stoff unmöglich seiner Oberfläche anhängen könnte, sondern unvermeidlich in den Behälter darunter, welcher den Ergufs der Quelle aufnimmt, hinabgespült werden müfste, wo im Gegentheile verhältnifsmäfsig wenig von der Materie zu finden ist.

Andererseits ist es nicht schwieriger, das Wachsen organischer Körper an solchem Standorte, wo es durch die natürliche Temperatur und chemische Beschaffenheit des darüber hin fliefsenden Wassers begünstigt wird, zu erklären, als die Erzeugung der *Algen* an der schroffen Wand einer Klippe, die den Wogen der See ausgesetzt ist, zu begreifen.

Es mag zweckmäſsig seyn zu untersuchen, in welchem Grade dieses Erzeugniſs warmer Schwefelquellen demjenigen ähnlich ist, welches Herr Dillwyn unter dem Namen *Conferva nivea* *), als den kalten Schwefelwässern mehrerer Theile von England u. Wales eigen, beschrieben hat. Letzteres Produkt ward zuerst durch Dr. Willan **) im Schwefelwasser von Croft in Yorkshire entdeckt, wo man eine weiſse, haarförmige, schleimige Materie Pflanzenstengeln, Gräsern u. s. w. anhangen sieht, welche man irrig für Schwefel hielt, bis Dr. Willan bewies, daſs sie vegetabilischer Natur sey, entsprechend der *Byssus* des Linnäus. ***) Er erwähnt als eines merkwürdigen Umstandes, daſs diese *Byssus* unterhalb der Quelle nicht weiter gefunden werde, als wo das Wasser noch seinen merklichen Schwefelgehalt habe, als sey Schwefelleberluft nothwendig zu seiner Erzeugung und Ernährung. Sie kommt auch zu Dimsdale in derselben Grafschaft, zu Middleton-One-Row bei Darlington und zu Clanwrtyd in Wales vor, — alles Quellen von gleicher Art. Sie wächst, sagt Herr Dillwyn, an Wurzeln und andern Substanzen, welche sie mit weiſsen Fäden von zwei oder drei Linien Länge bedeckt, die so äuſserst zart sind, daſs ihre Dicke unter der stärksten Vergröſserung eines Mikroskopes kaum der eines Pferdehaares gleich kam. Einige von den Fäden sind einfach, die meisten aber sind sonderbar gegen ihre Mitte mit einem quirlförmigen Haufen sehr einfacher Zweige, proliferirenden Schöſslingen gleichend, besetzt. Unter starker Vergröſserung sind Scheidewände deutlich zu erkennen; sie theilen die Fäden in Glieder, deren Länge und Dicke sich beinahe gleich sind.

*) C. filis ramosis, tenuissimis, rigidiusculis, niveis; ramis in verticillo confertis, articulis diametrum longitudine superantibus. — Dillwyns *Confervae* p. 54.

**) Willan *On Sulphureous Waters* p. 10.

***) Ich fand sie selbst diesen Herbst in groſser Menge an der alten Quelle zu Croft wachsend.

Herr Dillwyn fügt in einer Privat-Mittheilung, die ich ihm zu danken habe, hinzu, dafs er seitdem die *Conferva nivea* in Menge in den heifsen Quellen um Aachen, besonders in Frankenburg gefunden hat.

Ich überlasse es den vielen besseren Kennern solcher Gegenstände, zu erklären, ob der in meiner Zeichnung nach seiner Erscheinung unter dem Mikroskope getreulich abgebildete Körper den Charakteren von Dillwyn's *Conferva nivea* nahe genug kommt, um als dieselbe oder eine verwandte Species zu gelten. Hierbei darf der Mangel an Aehnlichkeit in der Färbung nicht als ein Einwurf gelten; denn die Probe, die ich von Diger erhielt, welche sich unter dem Mikroskope als die nämliche *Oscillatoria* erwies, wovon die Rede gewesen, war völlig weifs, und Hr. Longchamp belehrt uns in seiner Schrift über die Wässer von Vichy, dafs das, was er zu Barèges sammelte, ursprünglich weifs war, aber grün ward, wenn es einige Tage aufbewahrt wurde *), so dafs man die Abwechselung in der Farbe nicht als eine Verschiedenheit der Species begründend betrachten darf. Auch wird man den Unterschied der Temperatur zwischen den Schwefelwässern von Harrowgate und von Greoulx nicht für unvereinbar mit der Annahme, dafs dieselbe Conferve in beiden wachse, halten, wenn man sich errinnert, dafs sie auch von Herrn Dillwyn selbst in den Thermen von Aachen gefunden worden ist. **)

*) Dieser Wechsel fand auch an der *Conferva nivea* sehr schnell statt, welche ich letzten Herbst zu Croft in Yorkshire sammelte.

**) Dr. Hooker fand nahe am Rande der Gayser auf Island und innerhalb weniger Zoll vom siedenden Wasser die *Conferva limosa* Dillw., eine neue Art *Oscillatoria* u. die schönsten Exemplare von *Jungermannia angulosa*, die er je sah. Auch wurde im Wasser von einem sehr hohen Wärmegrade, sowohl in Menge als auch üppig wachsend, die *Conferva flavescens* Roth, und eine neue Art, die der *C. rivularis* nahe steht, gefunden.

Auf jeden Fall müssen wir es als einen merkwürdigen Umstand ansehen, dafs Quellen von irgend einer Temperatur, welche Schwefelwasserstoff — ein den meisten anderen lebenden Wesen so schädliches Gas — ausstofsen, vorzüglich geeignet sind, das Wachsen gewisser Arten von *Confervae* zu befördern, während Thermalwässer, welche ohne diesen Gehalt sind — wenn ich nach denen der Pyrenäen urtheilen darf — gar keine organische Materie dieser Art abzusetzen scheinen.

Ich weifs wohl, dafs ähnlicher Erscheinungen als in heifsen Quellen anderer Arten vorkommend erwähnt worden ist; aber nach meiner eigenen Erfahrung zu schliefsen, wäre ich nicht geneigt, ihr Daseyn, so wie bei obengenannten, einer eigenthümlichen Beschaffenheit des Wassers zuzuschreiben. So bemerkte ich an den Behältern, welche das Wasser der heifsen Quelle zu Bagnères de Bigorre, im Departement der Ober-Pyrenäen, aufnehmen, einen rothen, lederartig aussehenden, die Oberfläche des Wassers bedeckenden Schaum, der seine Farbe einem in die Zwischenräume einer Art organischer Materie hineingerathenen Antheile Eisen zu verdanken schien. Man begreift leicht, wie es kommt, dafs der Eisengehalt des Wassers, wenn er nicht mehr in Auflösung erhalten wird, sich in diesem Falle an der Oberfläche und nicht am Boden des Behälters sammelt. Jeder nachfolgende Theil Wasser wird, so wie er aus dem Boden entspringt, weil er von höherer Temperatur ist als der Theil, der schon ein Weilchen dem abkühlenden Einflusse der äufseren Luft ausgesetzt gewesen, vermöge seiner deshalb geringeren specifischen Schwere zur Oberfläche steigen, wo er einen Theil der Kohlensäure entläfst, mit welchem er, als er noch unter dem Drucke war, überladen gewesen. Weil aber dieses überschüssige Gas dem im Wasser enthaltenen kohlensauren Kalke und Eisenoxyde als Auflösungsmittel gedient hatte, so

wird im Momente seiner Entwickelung ein Theil dieser beiden Bestandtheile ausgeschieden, und wenn nun zu gleicher Zeit irgend eine vegetabilische oder thierische Materie sich in der Nähe schwimmend befindet, so werden die erdigen und Eisen-Theile in seine Zwischenräume gehüllt und dadurch verhindert, auf den Boden niederzufallen.

Aehnlicherweise erkläre ich einen rothen Schaum, den ich zu Vichy *) und in einigen anderen warmen Quellen, welche Kohlensäure frei lassen, aber keinen Schwefelwasserstoff besitzen, gefunden habe, und ungeachtet der Aehnlichkeit im äufseren Ansehen, welche die von verschiedenen Localitäten entnommenen Proben diese Substanz zeigen, möchte ich zweifeln, ob sie aufser der erdigen und eisenhaltigen Materie, womit sie respectiv beladen sind, etwas Gemeinsames mit einander haben.

Diese Meinung zu unterstützen, möchte ich auf eine Zeichnung des Hrn. Heuland verweisen, welchem ich auch die der *Oscillatoria* von Greoulx zu verdanken habe: jene Zeichnung stellt vor, wie ein Theil der obengenannten zu Baguères de Bigorre gefundenen rothen lederartigen Substanz unter dem Mikroskope erscheint.

Man wird daraus ersehen, dafs das Medium, wodurch die vom Wasser ausgeschiedenen erdigen und Eisen-Theile in diesem Falle aufgenommen und zusammengehalten wurden, aus weiter nichts bestand, als aus dem Parenchym verweseter Blätter, von welchen noch einige Spaltöffnungen zu sehen waren.

Ohne aber wirklich ganz in Abrede stellen zu wollen, dafs *Conferven* in allen Arten von Thermalwässern vorkommen, bin ich geneigt zu glauben, dafs sie in Schwefelwässern besonders häufig sind; denn es ist mir bei keiner der

*) So wie auch den zu Campagne in Roussillon, nahe an der Strafse von Carcassone nach Perpignan.

zahlreichen Mineralquellen, die ich in verschiedenen Theilen Europas besucht habe, eine Anhäufung organischer Materie vor Augen und zur Kunde gekommen, welche der vollkommen vergleichbar wäre, die in einigen der schon erwähnten pyrenäischen Schwefelquellen stattfindet; und während es viele reinere Arten warmer Quellen gibt, wie die zu Buxton, welche gar keine organische Materie zu enthalten oder abzusetzen scheinen, weiſs ich kaum eine Schwefelwasserstoff enthaltende, die nicht mehr oder weniger davon darböte.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Nanary oder ostindische Salsaparille

von

Fried. Bassermann in Mannheim.

In London erlangte ich bei meiner jüngsten Anwesenheit ein kleines Muster einer Wurzel, welche man daselbst Nanary, Madar-root oder auch ostind. Salsaparill nennt. Auf meine Erkundigungen erfuhr ich, daſs manchmal ziemlich bedeutende Parthien aus Singapore ankommen und meistens nach Ruſsland verschifft werden, wo man sie der gewöhnlichen Salsaparill vorziehe.

Verdient nun diese Wurzel schon deswegen die Aufmersamkeit der Pharmakognosten, so fühle ich mich zu diesen Zeilen doch besonders deswegen aufgefordert, weil im 9ten Jahrg. dieser Zeitschrift, Bd. 36 S. 145, eine ganz verschiedene Wurzel unter demselben Namen beschrieben ist. *)

*) Die dort kurz erwähnte Wurzel ist doch wohl dieselbe, aber zum Theil nicht ganz richtig beschrieben; nämlich die Wurzel

Die Nanary oder ostindische Salsaparill, welche ich hier vor mir liegen habe, besteht aus etwas hin und her gekrümmten dünnen, fast faserigen, bis 3 Linien dicken Wurzeln von rein brauner Farbe, mit unregelmäſsigen ziemlich starken Längsrunzeln und tiefen, bis auf den holzigen Kern gehenden Querrissen, welche etwas weit geöffnet und wie aufgesprungen erscheinen. Die Wurzel ist aus 3 Theilen zusammengesetzt: aus dem Oberhäutchen, dem Marke und dem holzigen Kerne.

Das Oberhäutchen ist dünn, braun, schwer vom Marke ablösbar und von süſslichem, angenehm aromatischem Geschmack und Geruch.

Das Mark ist fest, von gelbgrauem, harzigem, fast hornartigem Ansehen. Es läſst sich jedoch mit Leichtigkeit schneiden und löst sich sehr schwer vom holzigen Kerne los. Sein Geschmack ist stärker als der des Oberhäutchens, sehr angenehm und hat eine entfernte Aehnlichkeit mit dem des Sassafras. Der Geruch entspricht dem Geschmacke.

Der holzige Kern ist hell von Farbe, ziemlich dick, in der Mitte dicht, gegen seine Peripherie fein porös, beim Durchschnitte einen feinen braunen Rand zeigend und rein holzig schmeckend.

Leider ist mein Muster so klein, daſs ich nicht wohl Reactions-Versuche damit anstellen kann. — Von welcher Pflanze diese Wurzel komme, konnte ich auch nicht erfragen, nur will ich noch auf die Aehnlichkeit aufmerksam machen, welche sie in ihrer Structur mit der Wurzel von Psychotria emetica hat. Diese ist von derselben Dicke, etwas dunkler von Farbe, aber eben so nach der Länge gerunzelt, von Querrissen durchbrochen, wenn auch diese nicht so tief gehen wie bei Nanary. Ihre Verschiedenheit ist aber

---

von *Periploca indica L.*, aber keineswegs von einer Smilax, wie Thompson vermuthet. D. R.

ein festeres und dunkleres Mark und ein stärkerer, mehr holziger Kern. Auch läſst sich dieser leichter vom Marke entblöſsen und dieses schmeckt eckelerregend, während Nanary einen angenehmen Geschmack besitzt.

Die letzte Parthie Nanary wurde in London um 3 Schillinge und 6 Pence, also um ohngefähr 2 fl. 6 kr. im Groſsen verkauft. Bei einer neuen Ankunft werde ich etwas davon beziehen, damit genauere Versuche, sowohl in chemischer als auch therapeutischer Hinsicht, damit angestellt werden können.

Versuche über mehre Theile der Sophora japonica

von

Fleurot zu Dijon.

(Ausz. a. d. Journ. de Pharm., XIX. 510 u. 657.)

Nach dieser Untersuchung ist der Purgiren bewirkende Bestandtheil der Sophora eine Substanz, die Fleurot für *Cathartin* hält und die in der Rinde, dem Holze, den Blättern und den Früchten dieser Leguminose enthalten ist, zugleich mit einem riechenden Princip, einer gelben färbenden Materie, Eiweiſs, Stärkmehl, Gummi, Schleimzucker, eine dem Kautschuk ähnliche Substanz, äpfelsauren Kalk und mehre Mineralsalze. Garot bemerkt dazu, daſs nach dem von Fleurot befolgten Verfahren er kein reines Produkt als Cathartin habe erhalten können und er sich darauf stütze, daſs die extraktive Materie Cathartin sey, weil sie gegen Reagentien fast wie das Cathartin der Senna sich verhalte; die Wirkung dieser Materie auf den Organismus ist auch nicht untersucht worden.

Sie soll in dem Holze, den Blättern und den Früchten

enthalten seyn, obgleich die Pulpa der Früchte nach Decandolle *herb* und *adstringirend* ist.

Wenn in China schon die Ausdünstungen des Baumes hinreichen, um die damit beschäftigten Einwohner zum Purgiren zu veranlassen, so ist es augenscheinlich, dafs seit 86 Jahren, wo dieser Baum nach Frankreich kam, er diese energischen Eigenschaften verloren hat, weil Fleurot den Ausdünstungen der verschiedenen Theile, welche er der Analyse unterwarf, ohne Nachtheil sich aussetzen konnte. Daraus kann man aber nicht schliefsen, dafs die heftigen Wirkungen welche man von der Sophora beobachtet hat, von einigen Partikeln, die Cathartin enthalten und in den Magen gelangten, herrührten, und nicht von einem flüchtigen Principe. Uebrigens dürfte es schwierig seyn vorauszubestimmen, welche die wirksamen Stoffe eines Baumes seyn können, der in Japan natürlich wächst, nach den Resultaten, die man bei der Untersuchung eines Individuums derselben Species erhalten hat, welches aus dem Samenkorn in unserem gemäfsigten Klima gezogen wurde und seit 86 Jahren darin vegetirte.

Seite 657 des Journ. de Pharmac. kömmt Fleurot auf diese Untersuchung zurück. Die von ihm Cathartin benannte Substanz habe alle chemischen und physischen Eigenschaften des von Lassaigne und Feneulle so genannten Stoffes gezeigt, und deshalb habe er ihr auch denselben Namen beigelegt, und es zudem auch mit der Natur übereinstimme, in der Sophora eine purgirend wirkende Substanz anzutreffen, die der der andern purgirend wirkenden Pflanzen derselben Familie analog sey.

Garot hat die Quelle nicht angegeben, aus welcher er die Bemerkungen über die Wirkung der Sophora in China schöpfte. Aber an Bäumen, welche in Frankreich wachsen, hat man die purgirenden Eigenschaften der Sophora erkannt, und die purgirende Eigenschaft des Holzes der Sophora ist

eine fast allgemein bekannte Thatsache, besonders bei Personen, die dasselbe zu Drechslerarbeiten gebrauchen und den Ausdünstungen des Holzes demzufolge mehr ausgesetzt sind als andere Personen. Im botanischen Garten findet sich unter einem schönen Baume von Sophora ein Brunnen, und der Gärtner ist verpflichtet, zur Zeit wenn die Blüthen und Blätter abfallen, die Oeffnung des Brunnens sorgfältig zu bedecken, weil er die Erfahrung erlangt hat, dafs das Wasser zu diesen beiden Epochen, so gesund wie es sonst ist, purgirend wirkt.

Die Sophora japonica ist keinesweges ein bei uns seltener Baum; seit langer Zeit schon ist er eine Zierde der meisten Parks und Lustgärten. Es ist wahrscheinlich, dafs er wegen seines schnellen Wachsthums und seiner Eigenschaften einst als eine Art Forstbaum wird kultivirt werden können, da er die stärksten Winter unseres Klimas so gut erträgt als unsere einheimischen Bäume.

Ueber Melia sempervirens, die Lilas der Antillen

von

Ricord - Madianna.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie XIX, 560.)

Mit dem Namen Melia bezeichneten Hippokrates und Theophrast die Esche. Die Lilas der Antillen gehört zur Familie der Meliaceen. Die Wurzeln und die Früchte dieses schönen in Syrien, Persien und Ostindien ursprünglichen Strauchs werden auf Guadeloupe und mehren andern Inseln für ein Gift gehalten. Wahrscheinlich kommt dieses daher, dafs man die Melia sempervirens nach einigen Botanikern nur

für eine Varietät der für giftig geltenden Melia Azedarach Linn. (gemeine Azedrach, indische Syringe oder Lilas) hält. Diese Furcht ist auch wohl die Ursache, daſs man diesen schönen Baum, ohnerachtet seiner Eleganz und seines schnellen Wachsthums nicht so häufig als Zierpflange angebaut findet. In Europa wird dieser Baum selten über 8 — 10 Fuſs hoch, auf Guadeloupe hingegen erreicht er eine Höhe von 20 Fuſs.

Die Drupa oder Frucht von Melia sempervirens gleicht einer kleinen Olive. Beim Reifen ist sie grünlichgelb; sie enthält einen fünffächrigen Kern, in jedem Kerne ein Samenkorn, und schmeckt süſslich, etwas bitter, wodurch sie unangenehm wird. Einige Aerzte glauben, daſs die Pulpe der reifen Früchte, mit etwas Fett und Olivenöl zur Salbe gemacht, ein vortreffliches Mittel gäbe gegen Krätze.

Die Versuche welche ich mit der Lilas der Antillen anstellte, zeigen, daſs dieser Baum keine giftigen Eigenschaften besitzt. Weder das aus der Rinde der Melia sempervirens flieſsende Gummi, noch die Blumen und Blätter zeigten auf Hunde, denen sie in Gaben selbst von 1 — 2 Unzen beigebracht worden waren, giftige Wirkungen. Ich selbst habe zwei drei Früchte gegessen, die schlecht schmeckten, und ein Negerknabe von 6 Jahren mehr als funfzehn Stück, ohne darnach Uebelbefinden zu verspüren. Dieses beweist, daſs die Früchte der Melia sempervirens in einem sehr warmen Klima nicht giftig sind.

Die Wurzel der Melia sempervirens hat eine röthliche Rinde, die sich leicht abtrennen läſst; das Innere ist schmutzig weiſs; sie schmeckt bitter, scharf und unangenehm. Koncentrirte Dekokte, so wie die zu Brei zerriebene frische Wurzel brachten in sehr bedeutenden Dosen auf Hunde und andere Thiere keine nachtheiligen Wirkungen hervor. Ich nahm selbst zwei Eſslöffel voll eines sehr koncentrirten und

unangenehm bitter schmeckenden Dekokts, ohne davon weiter inkommodirt zu werden. Die Lilas der Antillen ist also nicht giftig, so wenig in der heifsen Zone als in der gemäfsigten.

Die Analyse, welche ich mit 180 Grammen der Früchte der Melia sempervir. anstellte, ergab folgende Bestandtheile:

5 Grm. *Chlorinit* oder *Grünharz*, von aromatischem Geruch und scharfem, sehr bitterm unangenehmem Geschmack, welches Lakmus röthete.

Harz, von schwach bitterm Geschmack, beim Verbrennen einen aromatischen Geruch ausstofsend, sauer reagirend: 0,4 Grm.

Schleim: 0,3 Grm.

Eine gelbliche Substanz, die ich für *Sarcocalla* halte; sie ist in Wasser und Alkohol löslich und wird durch Tannin gefällt: 6,0 Grm.

Fettes Oel	2,5	Grm.
Gummi	10,0	»
Stärkmehl	7,0	»
Faser	46,0	»
Essigsäure	Spuren	
Wasser	100,0	Grm.

Notiz über die Maulbeerbäume, welche um Paris gezogen werden.

Die verschiedenen Arten und Abarten der Maulbeerbäume, welche Hr. Noisette in seinen ausgedehnten Gärten und Baumschulen zu Paris zieht, sind folgende:

1. Morus alba, der gewöhnliche weifse Maulbeerbaum.
2. M. alba latifolia, der breitblättrige weifse M.
3. M. alba hispanica, der spanische weifse M.
4. M. alba macrophylla, der grofsblättrige weifse M.

Diese Art wird für die vortheilhafteste gehalten, da sie nicht blos viel Futter gibt, sondern auch in dem Klima von Paris am stärksten wird. Ihre Blätter stehen nämlich nur 1½ bis 2 Zoll weit von einander entfernt, sind 8 — 9 Zoll lang, eben so breit, fest und werden von den Seidenraupen gierig gefressen.

5. M. alba laevigata, der glatte weiſse M. Auch diese Abart gewährt viele Vortheile. Die auf ihr und der vorhergehenden Abart gezogenen Seidenraupen lieferten eine schöne gelbe Seide von ausgezeichneter Güte.

6. M. alba heterophylla, der verschiedenblättrige weiſse M., und

7. M. alba laciniata, der zerschlitztblättrige weiſse M. Treiben sehr kräftig, sind aber wenig gesucht.

8. M. constantinopolitana, der konstantinopolitanische M. Er bleibt immer nur ein Strauch, ist gegen unser Klima empfindlich und eignet sich daher, obschon die Raupen seine Blätter gern fressen, nicht zum Seidenbau.

9. M. canadensis, der kanadensische M.

10. M. japonica, der japanische M. Herr N. brachte denselben vor 10 — 12 Jahren aus England und erhielt seither sehr schöne, 1 — 1½ Zoll lange, schwarze Früchte von demselben. Er hat groſse und dunkelgrüne Blätter. Gegen das Klima von Paris ist er eben so empfindlich wie der vielstänglige.

11. M. japonica ficifolia, der feigenblättrige japanische M., gedeihet besser als die vorige Art.

12. M. indica, der indische M. Ein kräfttiger Baum, erträgt das Klima von Paris sehr gut, hat groſse dunkelgrüne, glänzende etwas feste Blätter, ziemlich dicht stehende Knospen und gerade Aeste. Herr N. hat bisher nur wenig Versuche über die Fütterung der Raupen mit Blättern dieser

Abart gemacht, glaubt aber, dafs sie zu interessanten Versuchen führen dürfte.

13. M. lucida, der glänzende M. Er stammt gleichfalls aus China und man sagt, dafs sich die Seidenraupen auf ihm festsetzen, und ihre ganze Arbeit auf ihm vollenden. Der Baum sieht sehr schön aus; seine Aeste sind zarter als am japanischen Maulbeerbaume, und seine glatten glänzenden und rauschenden Blätter sind fast noch einmal so grofs als jene des gewöhnlichen weifsen Maulbeerbaums. Die Seidenraupen ziehen die Blätter dieser Art allen übrigen vor und geben dabei eine feine feste goldgelbe Seide.

14. M. multicaulis, der vielstängliche M.

15. M. nigra, der schwarze M., findet sich häufig in unsern Gärten, gibt aber eine mittelmäfsige Seide.

16. M. populifolia, der pappelblättrige oder tartarische M. Ein grofser Baum mit zarten graulichen Aesten, rundlichen flachen glänzenden, nicht sehr fleischigen, blafsgrünen Blättern von der Gröfse der Blätter der Schwarzpappel. Er treibt bei Zeiten und zieht im Herbst frühzeitig ein, so dafs er sich überhaupt für kalte Klimate eignen dürfte.

17. M. sinensis, der chinesische M. Scheint dem kanadischen sehr ähnlich; ist sehr kräftig; seine Blätter sind grofs und fühlen sich etwas rauh an. Die Seidenraupen fressen die Blätter gern; die damit gezogene Seide schien Herrn N. aber etwas grob und sehr gelb.

18. M. tinctoria, der färbende M. Die Rinde und Wurzel dieses Baumes wird bekanntlich in China und Europa zum Gelbfärben benutzt. Er hält das Klima von Paris gut aus, seine Blätter stehen weit von einander entfernt, sind beinahe rund, blafsgrün und über 5 Zoll breit. Die mit diesen Blättern gezogene Seide hat eine schöne gelbe Farbe, ist aber nicht von erster Feinheit.

19. Broussonetia papyrifera, der Papiermaulbeerbaum.

20. B. papyrifera cucullata, eine Abart der vorhergehenden Art. Die Seidenraupen fressen die Blätter beider; die gewonnene Seide ist aber nur von mittelmäſsiger Güte.

21. Macloura aurantiaca. Dieser nordamerikanische Baum verträgt das Klima von Paris gut und liefert auch ein gutes Färbemittel und vortreffliche undurchdringliche Hecken. Die Seidenraupen fressen seine glänzenden rauschenden Blätter gern und ziehen sie manchmal sogar den Maulbeerblättern vor. Sie spinnen bei dieser Nahrung eine schöne hellgelbe Seide, deren Faden ziemlich fein und gut zu seyn scheint. Die Macloura läſst sich sowohl durch Wurzelbrut als durch Stecklinge leicht vermehren. (Journ. des connaiss. VI. Oct. 1833.)

Dritte Abtheilung.

Arzneiformeln.

Syrupus Belladonnae.

Nach Apotheker Lalande zu Falaise werden 3 Unzen trockne Fäcula des zur Blüthezeit gesammelten Vegetabils mit 10 Unzen Wasser 24 Stunden lang bei 25° in Berührung gelassen. Die ausgepreſste Flüssigkeit wird bei mäſsiger Wärme zu 6 Unzen verdampft; man löst dann 10 Unzen Zucker darin auf und colirt. Dieser Syrup soll sehr gute Dienste leisten bei catharralischen Affectionen. Die Gabe bei Kindern ist ein Theelöffel voll in einem Infusum von Hb. Meliss. oder Heder. terrestr., 3 — 4 Mal des Tages. (Gazett. med. 1833 fev. 1.)

Verfälschung von Limonensyrup.

Apotheker Honobine fand in Limonensyrup des Handels einen krystallinischen Niederschlag, der aus schwefelsaurem Kalk bestand. Er schreibt dieses einer Verfälschung des Saftes zu mit schwefelsaurem Wasser; die Schwefelsäure habe sich mit dem Kalk des nicht gut raffinirten Zuckers verbunden und die Bildung des schwefelsauren Kalks auf diese Weise veranlafst. (Gazzetta ecclett. di Farm. 1833 60.)

Syrupus Guajaci.

Pulv. guajaci	2	Drachm.
Spirit. vin. rectificat. .	½	Unze.
Aquae fervent.	4	Unzen.

Werden einen Tag lang digerirt und mit 4 Unzen Zukker zur Syrupskonsistenz eingekocht. Wird bei Gicht empfohlen. (Gazzetta ecclettica di Farmacia 1833 27.)

Bemerkung über Wermuthtinktur und Zimmtwasser

von

A. J. Lenedella.

(Auszug aus der Gazzetta ecclettica di Farmacia. Verona 1833 291.)

Bei Untersuchung einiger Präparate in meiner Officin bemerkte ich, dafs Wermuthtinktur, bereitet nach des Formel von Campana, einen Geruch nach Essigäther besafs, und durch Destillation konnte ich wirklich eine kleine Menge ätherischer Flüssigkeit davon abscheiden, die dabei einen eigenthümlichen Geruch und krautartigen Geschmack besafs und durch Destillation mit kaustischem Kali in Essigsäure und Alkohol sich zersetzen liefs.

Die Wermuthtinktur, in welcher dieser Aether sich gebildet hatte, war trübe und es hatte sich ein starker Boden-

satz darin abgelagert, obgleich sie nach ihrer Bereitung filtrirt worden war. Sie befand sich in einer Flasche, die nur zum vierten Theil damit angefüllt war. Eine andere Flasche derselben zu gleicher Zeit bereiteten und an demselben Orte verwahrten Tinctur, die aber davon ganz angefüllt war, hatte keine Veränderung erlitten. Aus dieser Beobachtung dürfte folgen, dafs man diese Tinktur in möglichst voll zu haltenden Gläsern verwahrt und wenn sich ein Bodensatz darin zeigt, dafs man sie davon abfiltrirt, damit sie keine weitere Veränderung durch denselben erleide.

Eine Flasche mit spirituösem Zimmtwasser zeigte auf der Oberfläche des Präparates Krystalle von Benzoesäure. Das nach der Pharmacop. austriaca bereitete wässrige Zimmtwasser zeigte davon keine Spur. Beide Wässer waren mit Cassia lignea zu gleicher Zeit bereitet und an demselben Orte aufbewahrt. Wurde das weinige Zimmtwasser mit wenig Kali neutralisirt und verdunstet, so gab die Auflösung des Rückstandes nach Zusatz einer Säure Benzoesäure; das mit blofsem Wasser bereitete Zimmtwasser entwickelte unter gleichen Umständen eine merkliche Menge Essigsäure.

Da die Cassia lignea keine Benzoesäure enthält, so war diese wahrscheinlich aus dem ätherischen Oele derselben in Berührung mit dem Alkohol und Wasser erzeugt.

Bittermandelwasser mittelst Pfirschenkernen

von

Giovanni Righini.

(Ausz. a. Gazzetta ecclettica di Farm. Ver. 1833 213.)

2 Pfund guter gröblich gepulverter Pfirschenkerne werden in einer Blase mit 10 Pf. Wasser u. 4 Drachmen Alkohol übergossen; nach zwölfstündiger Maceration werden 3 Pfund überdestillirt.

Syrupus florum Acaciarum.

In der Gazzetta eclett. di Farmacia etc. Ver. 1833. 234 findet sich dazu folgende Vorschrift. Die Blumen werden von Blumenstielen und Kelch völlig gereinigt und lagenweise in ein Gefäfs geschüttet, mit reinem gepulvertem Zucker. Man läfst sie so einige Stunden stehen und übergiefst sie mit so viel heifsem Wasser, dafs der Zucker aufgelöst wird und überläfst das Ganze 24 Stdn. lang der Ruhe. Man bereitet alsdann einen Zuckersyrup von hinreichender Dichtigkeit, und wenn er kocht, wirft man die Blumen mit dem aufgelösten Zucker hinein, läfst einige Minuten aufkochen, darauf klären und bewahrt den Syrup in Flaschen auf.

Das Aroma der Flor. Acac. ist flüchtiger und weniger koncentrirt als das der Orangenblüthen. Man kann deshalb die Dosis zum Aromatisiren des Syrups nicht wohl bestimmen. Sie hängt vom Geschmack der Personen und der Stärke des Geruchs der Blumen ab.

Dieser Syrup ist sehr angenehm, hat einen den Orangenblüthen ähnlichen Geschmack, er wirkt besänftigend bei Husten und Magenaffectionen und kann den Syrupus Violarum ersetzen.

Spiritus Acaciarum.

Durch Uebergiefsen der Schlehenblumen mit Branntwein gelingt es nicht, einen aromatischen Liquor zu erhalten. Man mache einen Syrup mit einer gröfsern Quantität Blumen, vermische diesen mit gutem Weingeist von 23° B. ohngefähr zu gleichen Theilen und lasse einige Monate stehen zum völligen Abklären.